PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 9 — 1. Mai 1936. Redaktionsschluß für Nr. 11 am 15. Mai 1936. — 37. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

E. Goens, Hauptelastizitätskonstanten des Einkristalls von Kupfer, Gold und Blei. S. 321.

H. Gericke, Die Methoden zur Messung des Volta-Effektes. S. 327.

F. Trenkler, Eigenschwingungen mechanischer Molekülmodelle. III. Der ebene Sechser-Ring und seine Abkömmlinge. Mit Tafel I. S. 338.

H. Seemann, Erzeugung weißer Kristalldiagramme in Quenstedtscher Linearprojektion mittels Gammastrahleninterferenzen. Mit Tafel II. S. 345.

W. Denecke und E. Lübcke, Zur Bestimmung der Elektronengeschwindigkeit mittels Sondenmessungen. S. 347.

Zuschriften:

P. Gruner, Vorschläge für eine rationelle Benennung der Elementarkorpuskeln. S. 350.

Besprechungen:

H. Dänzer, Grundlagen der Quantenmechanik. S. 351.

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Hrsgg. von E. Abderhalden. Lfrg. 441. S. 351.

B. Lange, Die Photoelemente und ihre Anwendung. I. Teil: Entwicklung und physikalische Eigenschaften. S. 352.

Nachrichten. S. 352.

Nachtrag zum Vorlesungsverzeichnis für das Sommerhalbjahr 1936. S. 352.

ABHANDLUNGEN.

Hauptelastizitätskonstanten des Einkristalls von Kupfer, Gold und Blei.

Von E. Goens

(zum Teil in Gemeinschaft mit J. Weerts).

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Die Bestimmung der Hauptelastizitätskonstanten von Metallkristallen ist sowohl vom allgemein physikalischen, als auch vom technischen Standpunkt aus von nicht geringem Interesse, im Zuge früherer Untersuchungen des Verfassers und Mitarbeiter soll daher die vorliegende Arbeit einen weiteren Beitrag zur Kenntnis dieser Größen liefern. Über die Ergebnisse an Kupfereinkristallen liegt bereits eine kurze vorläufige Mitteilung vor [11][1]). Die Messungen an Gold und Blei wurden im Zusammenhang mit der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der elastischen Hauptkonstanten bei tiefen Temperaturen vorgenommen, über die noch besonders berichtet werden wird.

I. Versuchsmaterial und Meßverfahren.

Als Versuchsmaterial dienten bei allen drei Metallen kreiszylindrische Kristallstäbe von etwa 4 mm Durchmesser und Längen von 8 bis 10 cm. Die *Cu*- und *Au*-Kristalle wurden unter Leitung von Herrn Dr. Weerts im Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung nach dem Bridgman-Verfahren[1]) im Vakuumofen hergestellt, die *Pb*-Kristalle nach dem gleichen Verfahren in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt nur in freier Atmosphäre. Die verwendeten Graphittiegel hatten eine saubere Innenbohrung, eine mechanische Bearbeitung der Stäbe war daher außer der Herrichtung der Endflächen nicht mehr erforderlich.

Das Ausgangsmaterial für die Kupferkristalle war gewöhnliche Handelsware (Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes bei Zimmertemperatur $3{,}8_5$ Promille/Grad)[2]). Das Gold wurde uns als chemisch rein in dankenswerter Weise von der Gold- und Silberscheideanstalt Berlin leihweise zur Verfügung gestellt, das Blei war die Kahlbaumsche Spezialmarke, also sicherlich praktisch frei von metallischen Beimengungen, dagegen ist im Hinblick auf das Herstellungsverfahren der *Pb*-Kristalle mit einer Verunreinigung der Proben durch Oxyd zu rechnen.

Die röntgenographische Orientierungsbestimmung der Proben wurde bis auf einen Fall ebenfalls von Herrn Dr. Weerts veranlaßt.

Da die drei Metalle kristallographisch dem kubischen System angehören, sind ihre elastischen Eigenschaften durch drei unabhängige Hauptkonstanten S_{11}, S_{12}, S_{44}[1]) bestimmt, sie stehen zu der spezifischen Dehnung s_{33} bzw. spezifischen

1) Die numerierten Hinweiszeichen beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Schluß der Arbeit.

1) A 1 a in der Bezeichnung von Landolt Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. 3, S. 75 (1935).

2) Die Messung wurde im Laboratorium für Grundeinheiten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgeführt, wofür ich den beteiligten Herren bestens danke.

Drillung $\frac{1}{2}(s_{44}+s_{55})$, abgekürzt s_g, eines kreiszylindrischen Kristallstabes beliebiger kristallographischer Orientierung in folgender Beziehung

$$s_{33} = S_{11} - 2A\Gamma, \tag{1}$$

$$s_g = \tfrac{1}{2}(s_{44}+s_{55}) = S_{44} + 4A\Gamma, \tag{2}$$

wo

$$A = S_{11} - S_{12} - \tfrac{1}{2}S_{44},$$

$$\Gamma = \cos^2\gamma_1\cos^2\gamma_2 + \cos^2\gamma_2\cos^2\gamma_3 + \cos^2\gamma_3\cos^2\gamma_1 \quad \text{und} \quad \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$$

die Winkel der Stabachse mit den kubischen Hauptachsen bedeuten. Die Volumkompressibilität ist

$$\varkappa = 3(S_{11} + 2S_{12}) = 3[3(s_{33})_{111} - S_{44}]. \tag{3}$$

wo $(s_{33})_{111}$ die spezifische Dehnung in Richtung der Raumdiagonale ($3\Gamma = 1$) bezeichnet.

Aus der Kenntnis der s_{33} und s_g für eine Reihe von Einkristallen bekannter Orientierung lassen sich also die S_{ik} ermitteln. s_{33} und s_g wurden auf dynamischem Wege, d. h. aus Biegungsschwingungen des beiderseits freien Stabes bzw. aus der Drillungsgrundschwingung der mit zusätzlichen Endmassen versehenen Proben bestimmt, hinsichtlich der Meßtechnik und der in Anwendung kommenden Formeln muß auf die zusammenfassende Darstellung in Abschnitt 3 der Arbeit über die Hauptkonstanten des Aluminiumeinkristalls [9] verwiesen werden.

II. Meßergebnisse.

Die Ergebnisse sowie die wesentlichsten Versuchsdaten für die einzelnen Kristallstäbe sind in Tabelle Ia–c wiedergegeben. In ihr bedeuten l Probenlänge (eingetretene Veränderungen beim Drillungsversuch sind als Fußnoten angegeben), r den aus Gewicht und Länge der Proben bestimmten mittleren Radius, wofür die erforderlichen Dichten bei *Cu* und *Au* direkt ermittelt ($\varrho_{Cu} = 8{,}93$, $\varrho_{Au} = 19{,}28$), bei *Pb* der Wert 11,34 zugrunde gelegt wurde. $n_{tik\,g}$ ist die Biegungseigenschwingung des beiderseits freien Stabes[2]), und zwar bei *Cu* und *Au* der Grundton ($q = 1$), bei *Pb* der 1. Oberton ($q = 2$), da in diesem Fall der Grundton meist so tief lag, daß er nicht mit genügender Genauigkeit gemessen werden konnte, die s_{33} sind dann nach Arbeit [9] Gleichung (3) berechnet. Bei *Cu* wurde zur Kontrolle der erste Oberton bei den Proben 7, 3, 8 mitgemessen. Sie ergaben für s_{33} bis auf 1 Promille die gleichen Werte wie der Grundton und bestätigten damit einerseits die Brauchbarkeit der Timoschenko-Korrektion auch bei starker elastischer Anisotropie, andererseits die elastische Homogenität der Proben, da in beiden Fällen die Gebiete maximaler elastischer Deformation an verschiedenen Stellen liegen. Das gleiche gilt für *Pb* 9, wo sich der Grundton mit einiger Sicherheit messen ließ. n_{tors} ist die Drillungsgrundschwingung mit der Endmasse F, aus ihr berechnet sich s_g nach Arbeit [9] Gleichung (4). Die erforderlichen Daten für die Endmasse F finden sich in den Arbeiten [6], Tabelle III und [7] Tabelle II.

Die von der kristallelastisch bedingten Verknüpfung von Biegung und Drillung herrührende Korrektion („Biegungsdrillungseffekt") ist bei s_{33} zu vernachlässigen, bei s_g dagegen zum Teil recht beträchtlich, zur Verdeutlichung sind daher für den letzteren Fall in der Tabelle neben der früher definierten charakteristischen Größe χ [7] die Korrektionsfaktoren η besonders aufgeführt. Das durch unvollkommene Erfüllung der theoretischen Voraussetzungen (vgl. [7] S. 274) bedingte Unsicherheitsintervall von η beträgt hier im allgemeinen nur wenige Promille, mit Ausnahme von *Pb* 4 und 6, wo es sowohl in der Tabelle wie in Abb. 3 besonders kenntlich gemacht ist.

Bei *Cu* und *Au* sind außerdem für je zwei Proben die s_g mit einer früher beschriebenen Apparatur [8] statisch bestimmt [vgl. Tabelle I unter $(s_g)_{stat}$], die Übereinstimmung mit den dynamischen Werten ist im Hinblick auf die Verschiedenartigkeit der Methodik recht befriedigend.

Die letzte Tabellenspalte enthält endlich für jede Probe das aus den beobachteten Werten gebildete orientierungsunabhängige Aggregat $2s_{33} + s_g$.

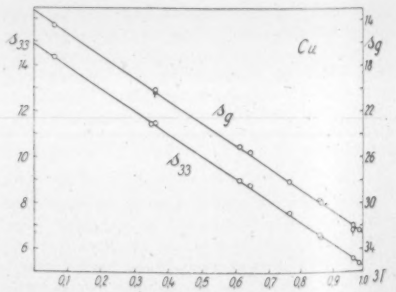


Fig. 1. Kupfer-Einkristall.
Spezifische Dehnung s_{33} und spezifische Drillung $s_g = \frac{1}{2}(s_{44}+s_{55})$ in 10^{-13} [cm²/dyn] als Funktion von 3Γ. (○ statisch gemessene Werte von s_g).

1) Die Bezeichnungsweise ist gegenüber früheren Arbeiten insofern geändert, als die auf das kristallographisch ausgezeichnete Achsensystem bezüglichen Hauptkonstanten mit S_{ik} (statt s_{ik}) die für ein beliebiges Achsenkreuz geltenden Parameter mit s_{ik} (statt s'_{ik}) bezeichnet wurden.

2) Genauer das Mittel aus n' und n'' (nach Arbeit [9]), die sich hier nur wenig unterscheiden.

Tabelle Ia—c.

Proben-Nr.	γ_1	γ_2	γ_3	$\Delta l'$	l cm	r cm	n_{long}	s_{33}	Δ	$n_{t.rs}$	χ	η	s_g	$(s_g)_{stat.}$	Δ	$2s_{33}+s_g$
								$\times 10^{13}$ (cm²/dyn)					$\times 10^{13}$ (cm²/dyn)			
a) Kupfer-Einkristalle																
							$(q=1)$									
7	8,3°	82,5°	86,3°	$0{,}96_2$	$9{,}79$	$0{,}206_7$	1068	$14{,}3_5$	$+0{,}0_4$	2435	$0{,}03_9$	$1{,}03_2$	$14{,}5_3$	—	$+0{,}0_5$	$43{,}2_3$
1	21,5°	68,7°	87,2°	$0{,}34_9$	$9{,}95_5$	$0{,}209_9$	1247	$11{,}4_5$	$-0{,}0_8$	—				—	—	—
10	21,8°	69,5°	82,8°	$0{,}36_3$	$9{,}87_5$	$0{,}211_6$	1201	$11{,}4_8$	$+0{,}0_8$	2247	$0{,}12_3$	$1{,}11_8$	$20{,}0_8$	$20{,}2_8$	$-0{,}2_3$	$43{,}0_1$
6	32,2°	57,8°	87,9°	$0{,}61_2$	$9{,}50_5$	$0{,}212_3$	1464	$9{,}0_2$	$+0{,}0_3$	2032	$0{,}07_2$	$1{,}07_8$	$25{,}0_4$	—	$-0{,}0_1$	$43{,}0_3$
5	33,4°	57,4°	83,6°	$0{,}64_4$	$9{,}51_5$	$0{,}211_7$	1477	$8{,}7_8$	$+0{,}1_0$	2003	$0{,}07_1$	$1{,}07_9$	$25{,}5_2$	—	$-0{,}2_3$	$43{,}0_8$
9	40,2°	51,6°	79,9°	$0{,}76_5$	$9{,}72_5$	$0{,}210_3$	1513	$7{,}5_8$	$+0{,}0_7$	1828	$0{,}03_1$	$1{,}03_6$	$28{,}1_3$	—	$+0{,}0_4$	$43{,}2_9$
4	46,2°	48,5°	73,4°	$0{,}85_6$	$9{,}83_5$	$0{,}208_3$	1564	$6{,}6_4$	$+0{,}0_2$	1733	$0{,}02_4$	$1{,}03_9$	$29{,}0_8$	—	$-0{,}1_7$	$42{,}9_6$
2	44,8°	50,5°	72,3°	$0{,}86_2$	$9{,}92$	$0{,}210_6$	1564	$6{,}5_5$	$-0{,}0_2$	1763	$0{,}02_9$	$1{,}03_6$	$29{,}8_7$	—	$-0{,}1_9$	$42{,}9_7$
3	47,7°	56,8°	60,2°	$0{,}96_5$	$9{,}45_6$	$0{,}212_3$	1878	$5{,}5_7$	$\pm 0{,}0$	1770	$0{,}01_9$	$1{,}03_1$	$31{,}8_9$	$32{,}3_8$	$-0{,}0_7$	$43{,}0_3$
8	50,5°	55,0°	58,8°	$0{,}98_6$	$9{,}80_5$	$0{,}211_4$	1775	$5{,}3_6$	$-0{,}1$	1696	$0{,}00_8$	$1{,}01_4$	$32{,}4_6$	—	$+0{,}0_3$	$43{,}1_4$
															Im Mittel	$43{,}0_9$
b) Gold-Einkristalle																
							$(q=1)$									
8	18,4°	72,5°	84,6°	$0{,}27_2$	$8{,}98_5$	$0{,}213_1$	765,0	$19{,}3_7$	$+0{,}0_7$	1852	$0{,}00_5$	$1{,}07_8$	$31{,}6$	—	$-0{,}2$	$70{,}4$
9	25,2°	65,6°	84,5°	$0{,}44_8$	$9{,}32_5$	$0{,}214_2$	767,7	$16{,}7_5$	$+0{,}0_4$	1716	$0{,}10_1$	$1{,}09_0$	$36{,}6$	$36{,}6$	$-0{,}3$	$70{,}1$
14	35,1°	55,0°	89,2°	$0{,}66_6$	$9{,}44$	$0{,}212_8$	824,5	$13{,}6_5$	$+0{,}1_4$	1521	$0{,}04_2$	$1{,}04_1$	$43{,}0$	—	$-0{,}4$	$70{,}3$
4	43,2°	57,2°	65,3°	$0{,}90_1$	$9{,}45_6$	$0{,}213_9$	955,4	$10{,}1_6$	$+0{,}1_0$	—	—	—	—	—	—	—
1	49,9°	52,2°	62,9°	$0{,}96_4$	$9{,}34_5$	$0{,}213_8$	1027,5	$9{,}1_8$	$+0{,}0_5$	1387	$0{,}01_3$	$1{,}01_5$	$51{,}9$	—	$-0{,}2_5$	$70{,}3$
6	52,3°	53,0°	59,0°	$0{,}98_9$	$9{,}51$	$0{,}213_1$	1010	$8{,}8_6$	$+0{,}0_4$	1353	$0{,}00_4$	$1{,}00_5$	$52{,}4$	$52{,}3$	$-0{,}4_5$	$70{,}0$
															Im Mittel	$70{,}2$
c) Blei-Einkristalle																
							$(q=2)$									
4	5,9°	84,1°	89,7°	$0{,}03_2$	$11{,}55$	$0{,}221_2$	789,6	$92{,}4$	$+1{,}5$	1171[1]	$0{,}03_1$	$1{,}04_5$ $1{,}02_5$	$70{,}3 \pm 0{,}8$	—	$-3{,}3 \pm 0{,}8$	255
6	17,1°	75,5°	81°	$0{,}24_2$	$11{,}34$	$0{,}221_8$	898,7	$76{,}8$	$+0{,}1$	1015	$0{,}15_9$	$1{,}11_8$ $1{,}08_6$	$101{,}5 \pm 1{,}5$	—	$-0{,}5 \pm 1{,}5$	255
5	29,3°	61°	85,9°	$0{,}55_1$	$11{,}77$	$0{,}221_4$	973,8	$56{,}0$	$\pm 0{,}0$	852	$0{,}13_1$	$1{,}11_6$	140	—	$-3{,}4$	252
9a	48°	57°	60°	$0{,}96_8$	$11{,}39$	$0{,}221_0$	1421,5	$29{,}3$	$+1{,}4$	709	$0{,}02_9$	$1{,}03_3$	$197{,}5$	—	$-2{,}2$	256
9b	48°	57°	60°	$0{,}96_8$		$0{,}221_0$				843[2]	$0{,}02_9$	$1{,}06_4$	196	—	$-3{,}6$	—
															Im Mittel	254_5

[1] $l_{t.rs} = 11{,}46$ cm. — [2] $l_{tors} = 8{,}45$ cm.

In Abb. 1–3 sind die beobachteten s_{33} und s_g als Funktion von 3Γ in der für kubische Kristalle üblichen Form dargestellt, die durch Gleichung (1) und (2) nahegelegt wird.

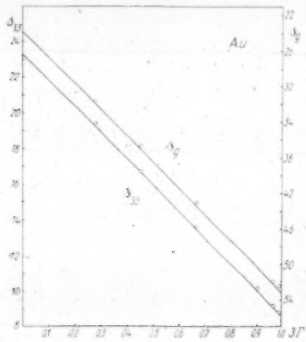


Fig. 2. Gold-Einkristall.
s_{33} und $s_g = \frac{1}{2}(s_{44} + s_{55})$ in 10^{-13} [cm²/dyn] als Funktion von 3Γ.
(Dynamisch und statisch gemessene s_g fallen praktisch zusammen).

Die aus den Beobachtungen abgeleiteten Zahlenwerte für die Hauptelastizitätskonstanten S_{ik} sowie sonstige charakteristische Größen sind

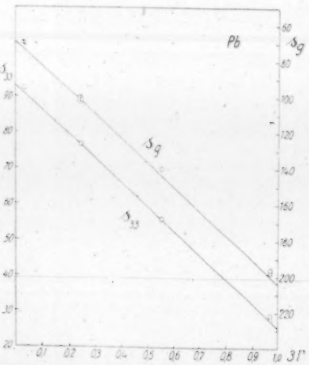


Fig. 3. Blei-Einkristall.
s_{33} und $s_g = \frac{1}{2}(s_{44} + s_{55})$ in 10^{-13} [cm²/dyn] als Funktion von 3Γ.

für Raumtemperatur nachfolgend angegeben, dem Meßverfahren nach sind die Parameter streng genommen adiabatische, der Unterschied gegenüber den isothermen Größen (vgl. [2] § 393) ist aber im allgemeinen zu vernachlässigen. Nur für die kubische Kompressibilität erreicht er einige Prozent und ist deshalb beim Vergleich der nach Gleichung (3) sich ergebenden $\varkappa$ mit den von Bridgman [1] bzw. Ebert [4] direkt gemessenen Werten, die als isotherm anzusehen sind, berücksichtigt.

Die Differenz zwischen den beobachteten s_{33} bzw. s_g und den mit den S_{ik} nach Gleichung (1) und (2) berechneten Werten sind in Tabelle Ia–c unter den Spalten Δ angegeben, in Abb. 1–3 entsprechen die ausgezogenen Geraden dem berechneten Verlauf. Soweit nicht besonders bemerkt, sind die Zahlenwerte der Konstanten in 10^{-13} [cm²/dyn] angegeben.

Kupfer[1])

$\underline{S_{11} = 14{,}91}$ $\underline{S_{12} = -6{,}25}$ $\underline{S_{44} = 13{,}28}$

$(s_{33})_{111} = 5{,}23$ $(s_g)_{111} = 32{,}64$ $2S_{11} + S_{44} = 43{,}10$

übereinstimmend mit dem Tabellenmittel von $2\,s_{33} + s_g$.

Nach Gleichung (3) berechnet sich $\varkappa_{adiab} = 7{,}23 \cdot 10^{-13}$ [cm²/dyn] oder $\varkappa_{isoth} = 0{,}73 \cdot 10^{-6}$ [cm²/kg] gegenüber Bridgman, Ebert: $0{,}72 \cdot 10^{-6}$. Elastische Anisotropie $S_{11} : (s_{33})_{111} = 2{,}85 : 1$, $S_{44} : (s_g)_{111} = 1 : 2{,}46$.

Gold

$\underline{S_{11} = 23{,}30}$ $\underline{S_{12} = -10{,}65}$ $\underline{S_{44} = 23{,}80}$

$(s_{33})_{111} = 8{,}60$ $(s_g)_{111} = 53{,}20$ $2S_{11} + S_{44} = 70{,}4$

Tabellenmittel von $2\,s_{33} + s_g = 70{,}2$.
$\varkappa_{adiab} = 6{,}06 \cdot 10^{-13}$ [cm²/dyn], daraus $\varkappa_{isoth} = 0{,}61 \cdot 10^{-6}$ [cm²/kg] (Bridgman 0,58, Ebert 0,59). $S_{11} : (s_{33})_{111} = 2{,}71 : 1$, $S_{44} : (s_g)_{111} = 1 : 2{,}24$.

Blei

$\underline{S_{11} = 93{,}0}$ $\underline{S_{12} = -42{,}6}$ $\underline{S_{44} = 69{,}4}$

$(s_{33})_{111} = 25{,}7$ $(s_g)_{111} = 204$ $2S_{11} + S_{44} = 255$

Tabellenmittel von $2\,s_{33} + s_g = 254{,}3$.
$\varkappa_{adiab} = 23{,}1 \cdot 10^{-13}$ [cm²/dyn] daraus $\varkappa_{isoth} = 2{,}41 \cdot 10^{-6}$ [cm²/kg] (Bridgman 2,35, Ebert 2,40). $S_{11} : (s_{33})_{111} = 3{,}62 : 1$, $S_{44} : (s_g)_{111} = 1 : 2{,}94$.

Die Ergebnisse für den *Pb*-Einkristall können nicht die gleiche Genauigkeit beanspruchen wie die von *Cu* und *Au*. Einmal ist die Probenzahl etwas dürftig – die Herstellung und Messung weiterer Proben sowie die geplante Züchtung im Vakuum mußte aus äußeren Gründen unterbleiben –, andererseits sind die Messungen an Probe 9, die für die Festlegung der elastischen Eigenschaften in der [111]-Richtung ausschlaggebend sind, weniger gesichert. Zunächst war auf dem einen Ende der Probe der äußerste Teil

1) Gegenüber den Werten der vorläufigen Veröffentlichung geringfügig verändert.

(etwa 1 cm) anscheinend nicht einheitlich und eine entsprechende Kürzung versehentlich unterblieben. Den Wert von s_{33} dürfte dieser Umstand wenig beeinflußt haben, da bei den Biegungsschwingungen die Stabenden im wesentlichen als Masse wirken, was auch die erwähnte gute Übereinstimmung der auf den ersten und zweiten Eigenton abgeleiteten spezifischen Dehnung bestätigt. Aus dem Umstande, daß der anschließend gemessene Wert von s_g (vgl. Tabelle unter 9a) keine besondere Anomalie zeigt, könnte man überdies schließen, daß das eingesprengte Korn keine wesentlich verschiedene kristallographische Orientierung besaß. Nach dieser Messung wurde der Stab infolge eines Sturzes stark verbogen. Nach Wiederausrichtung und Temperung wurde der Stab stärker verkürzt, so daß auch das Korn ausgeschieden wurde und wiederum im Zusammenhang mit der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit nochmals der Absolutwert von s_g bestimmt (vgl. Tabelle unter 9b). Die Übereinstimmung mit dem ursprünglichen Wert ist unerwartet gut, zumal sich auch die Biegungsdrillungskorrektion um einige Prozent geändert hat. Ein weiterer Mangel an der Messung der Probe 9 war, daß die Orientierungsbestimmung erst nachträglich, also nach dem Unfall vorgenommen werden konnte[1]), die Bestimmung von 3Γ ist daher möglicherweise weniger genau.

III. Allgemeine Bemerkungen zu den Ergebnissen.

Zu den Ergebnissen in ihrer Gesamtheit seien noch einige Bemerkungen allgemeinerer Art angefügt. Zunächst ist zu erwähnen, daß es bei der Auswertung der Beobachtungen zum Teil Schwierigkeiten machte, die gemessenen s_{33} und s_g durch Gleichung (1) und (2) so darzustellen, daß die aus S_{44} und $(s_{33})_{111}$ nach Gleichung (3) berechneten Kompressibilitäten mit denen der Literatur (Bridgman, Ebert) in Einklang standen[2]). Die Abweichungen lagen in dem Sinne, daß bei bestmöglicher Wiedergabe der Beobachtungen zu große $\varkappa$-Werte herauskamen (zum Teil allerdings in unwahrscheinlichem Ausmaße). Da sich indes nach Gleichung (3) $\varkappa$ als Differenz zweier größer Zahlen nur ungenau berechnet, schien es richtiger, bei der endgültigen Ableitung der Hauptkonstanten im wesentlichen die Zahlenwerte der direkt gemessenen $\varkappa$ von Bridgman und Ebert zugrunde zu legen. Die hierdurch verursachten systematischen Abweichungen zwischen den gemessenen und berechneten s_{33} und s_g sind aus den Δ-Spalten der Tabelle hauptsächlich bei *Au* und *Pb* (s_{33} von *Pb* 9!, s_g von *Pb* 4!) erkennbar. Allerdings wäre grundsätzlich auch die Möglichkeit reeller Unterschiede in den beiderseitigen Kompressibilitäten nicht von der Hand zu weisen, da sich erstere auf sehr kleine Drucke beziehen, letztere aus Beobachtungen im Bereich hoher Drucke gewonnen sind und daher die Extrapolation auf den Druck Null mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist.

Während die Hauptelastizitätskonstanten von *Pb* erstmalig gemessen sind, liegen für *Au* und *Cu* noch anderweitige Bestimmungen vor. So wurden bereits vor einer Reihe von Jahren für die S_{ik} des *Au* vom Verfasser folgende Zahlen gefunden [5]. (10^{-13} [cm²/dyn]),

$$S_{11} = 24{,}5 \quad S_{12} = -11{,}3 \quad S_{44} = 25$$

Die hierbei verwendeten Kristallstäbe waren zwar sehr rein, indessen sind die Messungen infolge stärkerer Verformung der Proben sowie gewisser meßtechnischer Unvollkommenheiten durch die vorliegenden Ergebnisse als überholt anzusehen. Eine weitere Bestimmung stammt von H. Röhl [13], er findet in den gleichen Einheiten

$$S_{11} = 22{,}7 \quad S_{12} = -10{,}35 \quad S_{44} = 22{,}9.$$

Die Übereinstimmung mit den hier angegebenen Zahlen ist leidlich, zu bemerken ist, daß sich die Röhlschen Konstanten vorwiegend auf die spezifischen Dehnungen in Verbindung mit $K = 6{,}0 \cdot 10^{-13}$ stützen, da seine statischen Drillungsmessungen infolge mangelhafter Ausschaltung des Biegungsdrillungseffektes weniger gesichert waren. Sehr gut stimmen dagegen seine Maßzahlen für die Anisotropie (2,72 : 1 bzw. 1 : 2,26) mit den hier gefundenen überein.

Für den Kupferkristall wurden von Kimura [12] durch statische Biegungs- und Drillungsmessungen an Proben, die ebenfalls aus der Schmelze hergestellt waren, folgende Zahlen für die elastischen Hauptkonstanten abgeleitet:

$$S_{11} = 12{,}91 \quad S_{12} = -5{,}23 \quad S_{44} = 16{,}36.$$

Hieraus berechnet sich weiter

$(s_{33})_{111} = 6{,}27$ $(s_g)_{111} = 29{,}64$ $2S_{11} + S_{44} = 42{,}2$ $\varkappa_{isoth} = 0{,}72 \cdot 10^{-6}$ [cm²/kg], Anisotropie 2,06 : 1 bzw. 1 : 1,81[1]).

Gegenüber den oben angegebenen Werten ist also $S_{11} \approx 13$ Proz. kleiner, S_{12} seinem absoluten Betrage nach ≈ 16 Proz. kleiner, $S_{44} \approx 23$ Proz.

1) Sie wurde in diesem Falle freundlichst von Herrn Prof. Schmid, Freiburg (Schweiz), ausgeführt.

2) Das gleiche gilt auch für die vom Verfasser und E. Schmid untersuchten *Fe*-Einkristalle [10] nach verbesserter Bestimmung der Drillungsmoduln.

1) Es seien hier zwei Irrtümer der Arbeit berichtigt. In dortiger Schreibweise wird zu Unrecht $\frac{1}{2}(S'_{44} + S'_{55}) = S'_{66}$ gesetzt, ferner ist die mittlere Darstellung in Abb. 4 unrichtig (die Modulflächen des kubischen Systems besitzen keine Kreisschnitte).

größer, die Anisotropie bei Kimura wesentlich geringer. Zu diesen ungewöhnlichen Unterschieden ist folgendes zu sagen. Zunächst sind sie so groß, daß Meßfehler selbst unter Berücksichtigung der verschiedenen Meßmethodik als Erklärung ausscheiden, ebenso erscheint die Zurückführung auf Unvollkommenheit der Proben (Verformung u. a.) sehr unwahrscheinlich, da sich bei beiden Autoren die experimentellen Werte von s_{33} und s_g den kristallelastisch vorgeschriebenen Beziehungen [Gleichung (1), (2) ohne größere Streuung fügen. Was Unterschiede im Reinheitsgrad anbetrifft, so folgt aus dem eingangs angegebenen Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes für die hier verwendeten Proben, daß sie zwar nicht ausgesprochen rein sind, aber die Beimengungen kaum einige Prozent zählen dürften. Für die Kimuraschen Kristallstäbe finden sich in dieser Hinsicht leider keine Angaben, ebenso ist nicht ersichtlich, ob die Herstellung ebenfalls im Vakuum erfolgte. Nach der bisherigen Auffassung, die sich indes im wesentlichen auf grundsätzliche Erwägungen und gelegentliche Einzelerfahrungen stützt, sind die elastischen Konstanten gegenüber Verunreinigungen wenig empfindlich, danach zu urteilen, müßte also der Unterschied im Reinheitsgrad schon sehr grober Art sein. Bemerkenswert ist, daß sich bei Kimura bzw. Goens-Weerts im Gegensatz zu den S_{ik} die berechneten $\varkappa$ sowie die Aggregate $2\,S_{11} + S_{44}$ verhältnismäßig wenig unterscheiden.

Eine zweifelsfreie Aufklärung der Diskrepanz wird sich erst durch systematische Versuche insbesondere über den Einfluß von Verunreinigungen auf die elastischen Hauptkonstanten erbringen lassen.

In diesem Zusammenhang sei noch eine Bemerkung zu einer Arbeit von Bruggeman [3] angefügt, in der dieser durch ein von ihm entwickeltes Mittelungsverfahren aus den elastischen Konstanten des Einkristalls die Dehnungs- und Drillungsmoduln von polykristallinen Aggregaten verschiedener Textur berechnet und mit den entsprechenden, experimentell gefundenen Werten der Literatur vergleicht. Indem er beim *Cu* seinen Rechnungen sowohl die Goens-Weertsschen als auch die Kimuraschen Konstanten zugrunde legt, findet er für letztere im allgemeinen bessere Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Moduln des Polykristalls und schließt daraus in mehr oder weniger bestimmter Form (a. a. O. z. B. S. 575/76, 586) auf eine geringere Genauigkeit unserer Konstanten. Ich halte diese Folgerung in dieser Form für zu weitgehend, vielmehr läßt sich, solange die Ursache der Differenzen mit den Kimuraschen Konstanten nicht einwandfrei feststeht, höchstens aussagen, daß für die Rechnung von Bruggeman die Kimuraschen Konstanten der Mehrzahl der polykristallinen Proben der Literatur angemessener sind. Im übrigen erhält Bruggeman in manchen Fällen durch angenommene „Zwischenwerte" der Konstanten eine noch bessere Darstellung der Polykristallmoduln, während wiederum ein rekristallisiertes *Cu*-Blech mit Pseudoeinkristallstruktur ein S_{11} liefert, das mit unserem Wert gut übereinstimmt.

Tabelle II.
Einheiten: 10^{11} [dyn/cm^2].

	C_{11}	C_{12}	C_{44}
Cu	17,0	12,3	7,53
Au	18,6	15,7	4,20
Pb	4,83	4,09	1,44

In Tabelle II sind endlich noch die aus den S_{ik} berechneten Hauptelastizitätsmoduln C_{ik} angegeben. Man erkennt auch hier wie in anderen Fällen, daß entgegen den Erwartungen der Gittertheorie[1]) die Cauchyrelation $C_{12} = C_{44}$[2]) absolut nicht erfüllt ist.

Zusammenfassung.

Nach einer früher beschriebenen dynamischen Methode wurden die Hauptelastizitätskonstanten S_{ik} des Einkristalls von *Cu*, *Au* und *Pb* bestimmt. Für den *Cu*-Einkristall besteht eine erhebliche Abweichung gegenüber den Ergebnissen von Kimura, für die eine Erklärung noch aussteht.

Literaturverzeichnis.

1] P. W. Bridgman, The physics of heigh pressure. London 1931.
2] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik. Leipzig 1928.
3] D. A. G. Bruggeman, Zeitschr. f. Phys. **92**, 561, 1934.
4] H. Ebert, Physik. Zeitschr. **36**, 388, 1935.
5] E. Goens, Naturwiss. **17**, 180, 1929.
6] E. Goens, Ann. d. Phys. **4**, 733, 1930.
7] E. Goens, Ann. d. Phys. **15**, 455, 902, 1932.
8] E. Goens, Ann. d. Phys. **16**, 793, 1933.
9] E. Goens, Ann. d. Phys. **17**, 233, 1933.
10] E. Goens und E. Schmid, Naturwiss. **19**, 520, 1931.
11] E. Goens und J. Weerts, Zeitschr. f. Instrkde **52**, 167, 1932.
12] R. Kimura, Sc. Rep. Tohoku **22**, 553, 1933.
13] H. Röhl, Ann. d. Phys. **16**, 887, 1933.

1) Anmerkung bei der Korrektur: Nach inzwischen veröffentlichten Rechnungen von K. Fuchs (Proc. Roy. Soc. London **153**, 622, 1936) enthält dieser Widerspruch.

2) Hiermit sei zugleich der Druckfehler in Arbeit [9] berichtigt.

(Eingegangen 3. Februar 1936.)

Die Methoden zur Messung des Volta-Effektes[1]).

Von H. Gericke.

Die Zahl der Meßmethoden des Volta-Effektes ist groß. Bei sorgfältigster Durchführung der Messungen müssen natürlich, soweit sich die untersuchten Metalle unter gleichen Verhältnissen befinden, alle Methoden dieselben Resultate ergeben. Tatsächlich aber sind oft die Meßresultate noch sehr schwankend und stimmen keineswegs miteinander überein. Eine kritische Zusammenstellung der Meßmethoden mag daher nützlich sein zur Aufhellung der Diskrepanzen, welche immer noch zwischen den Resultaten verschiedener Meßmethoden des Volta-Effektes existieren.

1. Ionisationsmethode.

Prinzip. Man benutzt die Schaltung Fig. 1. Eine *Cu*-Platte steht mit der Erde in leitender Verbindung. Ihr gegenüber befindet

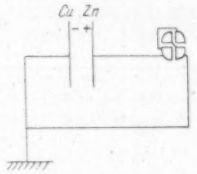


Fig. 1.

sich eine *Zn*-Platte, die (z. B.) mit dem einen Quadrantenpaar eines Quadrantenelektrometers verbunden ist. Das andere Quadrantenpaar ist geerdet. Bringt man ein radioaktives Präparat in die Nähe der Platten, so bringt man damit die äußeren Belegungen der auf der Metalloberfläche bestehenden Doppelschichten, die den VE. hervorrufen, in leitende Verbindung und gleicht dadurch ihre Potentiale aus; zwischen den Metallen erhält man dann also eine Potentialdifferenz von der Größe der VPD. (Voltasche

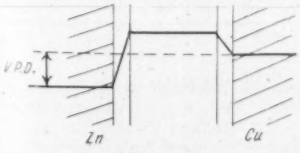


Fig. 2.

Potentialdifferenz). Der Verlauf des Potentials läßt sich wie in Fig. 2 skizzieren: Im Zwischenraum zwischen den Platten ist das Potential konstant, es folgen die Sprünge an den beiden Doppelschichten; in den Metallen ist das Potential wieder konstant. Der Sprung am *Zn* ist größer, daher erscheint in der Schaltung Fig. 1 das *Zn* gegenüber dem *Cu* negativ geladen[1]).

Ausführung. Die Methode ist zuerst von Lord Kelvin (1) angegeben worden. Ein Jahr nach der Entdeckung der „Uranstrahlen", drei Monate nach Empfang des ersten Uranpräparates, schreibt er: „Ich lege das Uran auf eine horizontale Kupferplatte, die mit der isolierten Elektrode des Elektrometers verbunden ist. Ich befestige eine *Zn*-Platte, die sich in metallischer Verbindung mit dem Gehäuse des Elektrometers befindet, horizontal über der *Cu*-Platte in einer Entfernung von etwa 1 cm über dem Uranpräparat. Der Lichtfleck stellt sich sehr nahe auf dieselbe Stelle ein, wie wenn bei gleicher Schaltung ein Wassertropfen zwischen die Elektroden gebracht wurde."

Man erkannte bald, daß es wichtig ist, nur die Luft im Zwischenraum zwischen den Platten

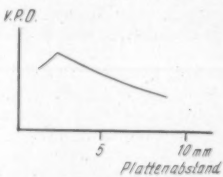


Fig. 3.

zu ionisieren und die Apparatur sonst von Ionisation freizuhalten, damit nicht Ladungen zu anderen Metallteilen abfließen. Greinacher (2) benutzte als Metalle Blechstreifen, von denen der eine mit Radiotellur belegt war. So konnte er die Metalle nahe aneinander bringen und dadurch eine Bestrahlung des Außenraumes weitgehend verhindern. Doch waren Störungen noch nicht völlig ausgeschaltet. Die Größe des Elektrometerausschlages hing noch vom Abstand der Platten ab, und zwar auf folgende Weise: Um die Ionisationsfähigkeit des Präparates voll auszunutzen, muß den von ihm ausgehenden Strahlen eine bestimmte Luftschicht zur Verfügung stehen. Beim Entfernen der Platten voneinander steigt also zunächst der Effekt, um nachher durch Verluste infolge Wiedervereinigung der Ionen usw. wieder abzusinken. Man erhält also Kurven wie die in Fig. 3. Die eigentlichen Messungen finden dann stets bei der Entfernung 2 mm statt, bei der ungefähr das Maximum liegt. Als Kontrolle des richtigen Arbeitens der Zelle, auch bei Trocknung usw.,

1) Aus der Greifswalder Dissertation 1932.

1) Vgl. Mie, Lehrbuch der Elektrizität, S. 57.

dient bei Greinacher die Messung des Widerstandes W der Zelle, der sich bei Anlegen einer bestimmten äußeren Spannung E zu $W = \frac{E}{J}$ ergibt (J = Stromstärke). W bleibt stets während der Versuche konstant.

Eine Verbesserung stellt die Apparatur von K. T. Compton (3) dar. Das eine Metall in Form eines Drahtnetzes D, das andere als Platte P werden in einen massiven Bleikasten hineingelegt. Bei R befindet sich das Präparat (Fig. 4). Die Form der gemessenen Metalle hat ihren Grund darin, daß sie gleichzeitig zu lichtelektrischen Versuchen dienten. Darauf wird später zurückzukommen sein. Bestrahlung des Außenraumes ist hier völlig ausgeschaltet. Jedoch ist

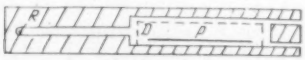


Fig. 4.

die Verwendung eines dritten Metalls als Behälter nicht einwandfrei, weil die Potentialdifferenzen der untersuchten Metalle gegen Blei störend wirken könnten. Das scheint jedoch nicht der Fall gewesen zu sein. Jedenfalls stimmen die Werte der VPD. mit den lichtelektrisch gemessenen gut überein. Compton erhält für die VPD. von

Cu gegen	*Al*	*Zn*	*Pb*	*Fe*	*Pt*
Ionisationsmethode	1,02	0,75	0,55	0,15	—0,11
lichtelektrisch . .	1,16	0,70	0,50	0,25	—0,14

Die zuletzt erwähnte mögliche Fehlerquelle wird in der Anordnung J. J. McHenry (4) vermieden: In ein Metallgefäß, das selbst als die eine Elektrode dient, wird die zweite Elektrode durch eine möglichst enge Führung eingeführt (Fig. 5). Das Präparat R liegt auf dem Boden

Fig. 5.

des Gefäßes. Eine Diskussion einer eventuellen Abstandsabhängigkeit findet sich bei Compton und McHenry nicht.

Anwendung. Mit Hilfe der Ionisationsmethode sind folgende Versuche gemacht worden: Greinacher (2) hat die Apparatur, in der die VPD. gemessen wurde, durch Erhitzen auf 180° in Gegenwart von Phosphorpentoxyd getrocknet. F. Krüger (5) und Fräulein Weiß haben die Änderung des VE. beim Einreiben der Metalloberflächen mit Salzen nach dieser Methode gemessen. McHenry hat Messungen über den Temperaturkoeffizienten des VE. im Gebiet zwischen 10 und 50° C gemacht. Die Wände seiner Apparatur waren doppelt, auch die innere Platte war hohl. Beides wurde mit Wasser von gemessener Temperatur gefüllt.

2. Kondensatormethode.

Prinzip. Man benutzt die nachstehende Schaltung (Fig. 6). Der Schalter C ist zunächst

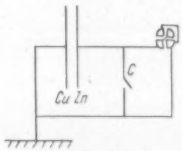


Fig. 6.

geschlossen. Es sind also jetzt die Metalle selbst (nicht die Doppelschichten außerhalb der Metalle wie bei der Ionisationsmethode) in leitender Verbindung. Der Potentialverlauf läßt sich so darstellen: In beiden Metallen befindet sich das Potential auf gleicher Höhe; denn sie stehen ja in leitender Verbindung. Dann folgen die Doppelschichten und, da ihre Potentialdifferenzen verschieden groß sind, ein Potentialabfall im Zwischenraum, also ein elektrisches Feld (Fig. 7). Und zwar dasselbe Feld, als wenn *Zn* gegenüber *Cu* eine positive Ladung hätte. Die Methode gibt also scheinbar das umgekehrte Vorzeichen des VE. wie die vorige[1]). Man mißt die Ladung, indem man durch Änderung des Plattenabstandes die Kapazität ändert. Der genaue Vorgang ist der folgende: Der von den Platten dargestellte Kondensator habe in der Anfangs-

Fig. 7.

stellung die Kapazität c_1. Bei geschlossenem Schalter C stellt sich die Potentialdifferenz V (VDP.) ein. Also sitzt auf dem Kondensator die Ladung $e = Vc_1$. Jetzt wird C geöffnet und damit die Zn-Seite der Anordnung isoliert. Auf dieser sitzt die ganze Ladung e, da die andere Seite geerdet ist. Wird der Plattenabstand jetzt

1) Vgl. die älteren Hand- und Lehrbücher der Physik bzw. Elektrizität von Wiedemann, Winkelmann, Wüllner.

vergrößert, so verteilt sich diese Ladung e auf den Plattenkondensator, der jetzt die Kapazität c_2 hat, und das System: Leitung, Elektrometer (das sich also jetzt positiv auflädt) usw., dessen Kapazität c sei. Es wird $e = V'(c_2 + c)$. V' wird am Elektrometer abgelesen. Aus ihm ergibt sich

$$V = V' \frac{c_2 + c}{c_1}. \qquad (1)$$

Bestimmung der Spannung. Will man aus Gleichung (1) V bestimmen, indem man, etwa mit einem geeichten Elektrometer V' mißt, so muß man c, c_1 und c_2 kennen. Die genaue Bestimmung dieser Größen ist zwar wohl nicht unmöglich, aber doch unbequem und daher nirgends durchgeführt worden. Man mißt vielmehr durch Anlegen von bekannten Spannungen auf eine der folgenden Weisen.

R. Kohlrausch (6), der 1851 als erster die Kondensatormethode ausgearbeitet hat, schlägt den folgenden Weg ein: Der zu V' gehörige Elektrometerausschlag sei a. Es ist also V proportional a. Der Proportionalitätsfaktor sei K.

$$K = V \cdot a.$$

Man verbindet nun die beiden Platten mit je einem Pol eines Daniell-Elements (Spannung d) und macht denselben Versuch wie vorher. Der Ausschlag sei b.

$$V + d = K \cdot b.$$

Man macht denselben Versuch mit umgekehrter Polung des Daniell-Elements. Der Ausschlag sei c.

$$V - d = K \cdot c.$$

Dann ist

$$V = d \frac{b + c}{b - c}.$$

Lord Kelvin (1) (1898, Versuche gehen bis 1869 zurück) hat diese Methode übernommen und dadurch abgeändert, daß an Stelle der

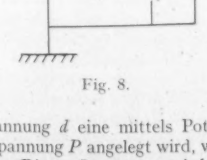


Fig. 8.

festen Spannung d eine mittels Potentiometer variable Spannung P angelegt wird, wie in Fig. 8 gezeichnet. Diese Spannung wird so lange variiert, bis das Elektrometer keinen Ausschlag mehr liefert. Dann ist $P = V$.

Dasselbe Verfahren hat ungefähr gleichzeitig, jedenfalls unabhängig, H. Pellat (7) (1881) erfunden.

Das Kompensieren auf Null hat sich in der Praxis als gar nicht so sehr vorteilhaft erwiesen. Es ist vor allem zeitraubend. Man umgeht es daher meistens, und zwar durch die z. B. bei W. Ende (8) beschriebene Methode: Man trägt die Ausschläge des Elektrometers als Funktion der angelegten Kompensationsspannung auf. Die Verbindungslinie der so entstehenden Punkte muß, falls keine Isolations- oder sonstigen Fehler vorliegen, eine Gerade sein. Ihr Schnittpunkt mit der Abszissenachse gibt die VPD. ((Fig. 9). Die

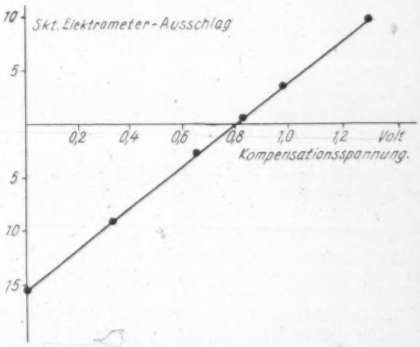


Fig. 9. Messung der VPD. nach der Kompensationsmethode (Zn/Ni).

Methode gibt somit zugleich eine gewisse Kontrolle der Apparatur.

Im Prinzip genügen hierbei schon zwei Meßpunkte. Natürlich leidet dann die Genauigkeit, man verzichtet auch auf die eben erwähnte Kontrolle. So benutzt A. E. Hennings (9) das Verfahren: Man legt die gleiche Spannung d einmal positiv, einmal negativ an und mißt die zugehörigen Ausschläge b und c, also wieder genau wie bei Kohlrausch.

Die von Lord Kelvin, Pellat und Ende verwendete Methode hat den Vorteil, daß man nur beliebig kleine Spannungen zu messen braucht. Man braucht also nicht vom Elektrometer zu verlangen, daß es Spannungen von z. B. 0,7 Volt auf 1 Promille genau zu messen gestattet, wie das bei der Methode von Kohlrausch nötig wäre, wenn man den VE. auf 1 Promille bestimmen will.

Ausführung. Das sozusagen technische Problem ist der Mechanismus der Abstandsänderung der Platten. In der ersten Apparatur von

Kohlrausch hängen die Platten an Seidenschnüren übereinander, und die obere wird hochgezogen. Lord Kelvin legt die Platten einfach aufeinander und hebt dann die obere an einem isolierten Griff mit der Hand ab. Die Platten liegen dabei zunächst metallisch aufeinander, da sie jedoch nie vollständig eben sind, werden sie sich dabei nur in wenigen Punkten berühren, so daß die Wirkung dieselbe ist, als wenn man die Platten gegenüberstellt und mit einem Draht verbindet.

Erheblich präziser ist die Anordnung von H. Conrad (10) (Fig. 10). Er entfernt die obere Platte durch Anheben eines Hebels, der in der

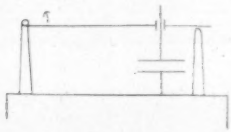


Fig. 10.

Anfangsstellung auf einer Stütze aufliegt. Mit dieser Methode ist die größte bisher erreichte Genauigkeit erzielt worden. Die Genauigkeit hängt wesentlich ab von der genauen Reproduzierbarkeit der Anfangsstellung, und diese ist eben mit dieser Anordnung am besten erreicht.

Für Untersuchungen im Vakuum sind die bisher genannten Verschiebungseinrichtungen unbrauchbar. In Frage kommt nur magnetische Bewegung in einer der beiden Formen:

1. Ein Eisenkern wird in einer Glasröhre mit Hilfe einer Spule bewegt (Fig. 11). Die Verwendung einer Spule, nicht eines festen

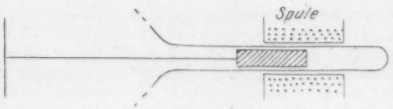


Fig. 11.

Magneten, hat den Vorteil, daß das Entfernen der Platten durch Einschalten des Stromes ruckweise erfolgen kann. Der entsprechende stoßartige Elektrometerausschlag läßt sich gut beobachten und wird durch geringe Isolationsstörungen nicht so stark beeinflußt wie ein langsam erfolgender Ausschlag. Diese Anordnung ist von R. Vieweg (11), W. Ende (8) und G. Mönch (12) benutzt worden.

2. Die Platten werden übereinandergedreht. A. Ll. Hughes (13) verwendet dazu folgende Anordnung: Eine kreisförmige Glasplatte ist auf einer Seite ganz mit Platin belegt, darauf auf einer Stelle *Zn* aufgedampft. Diese Scheibe wird über einer feststehenden Messingscheibe von der ungefähren Größe des *Zn*-Niederschlages gedreht (Fig. 12). Dieselbe Anordnung benutzt E. Perucca (14), nur tritt an Stelle des Messings ein Schälchen mit Quecksilber.

Sowohl das Drehen wie das Ziehen lassen sich leicht bewerkstelligen, wenn es auf Metallteile in der Apparatur nicht ankommt. Legt man aber Wert auf Entgasung, also Vermeidung von Metallteilen, so ergeben sich Schwierigkeiten. Vermeidung von Reibungselektrizität, Verhinde-

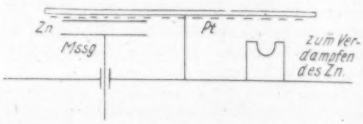


Fig. 12.

rung der Verdrehung der Platten beim Bewegen, Festlegung eines reproduzierbaren Anfangsabstandes mögen einige davon andeuten.

Die Messung erfordert sehr guten elektrostatischen Schutz. Bei der Ionisationsmethode ist die Meßplatte immerhin über den Widerstand der ionisierten Luft mit der Erde in Verbindung. Bei der Kondensatormethode ist die Elektrometerleitung während der Messung vollkommen frei und gegen die geringste Störung außerordentlich empfindlich. Es ist im allgemeinen zu empfehlen, als den Platten nächstliegende Umhüllung keinen Isolator zu wählen, also eventuelle Glasgefäße innen noch mit metallischem Schutz zu versehen. So benutzt Vieweg eine innen versilberte Glaskugel. Auch Hughes und Perucca haben ihre Platten mit Metall umgeben. Das erschwert natürlich das Herstellen eines wirklich guten Vakuums.

Diskussion. Die Kondensatormethode hat gegenüber der Ionisationsmethode den Vorteil, daß sie immer, auch im Vakuum, anwendbar ist, gegenüber den im folgenden zu besprechenden Methoden den, daß sie die VPD. direkt, ohne den Umweg über einen anderen Effekt, zu messen gestattet; dieser Vorteil ist allerdings hauptsächlich ein theoretischer. In der Praxis sind heute die anderen Methoden zweckmäßiger. Sie hat den Nachteil, daß ziemlich große Metallflächen erforderlich sind, die natürlich schwerer zu reinigen und zu entgasen sind als etwa eine Folie. Sie hat ferner den Nachteil, daß zum Messen, und zwar gerade im Augenblick des Messens, eine Bewegung der Elektroden erforderlich ist, und sogar eine möglichst genau definierte Bewegung.

Zwar sind nach Mönch (12) die Bewegungsmöglichkeiten im Vakuum heute technisch so gut durchgebildet, daß eine Bewegung im Vakuum nicht mehr als Nachteil der Methode anzusprechen ist. Doch wird dadurch die Apparatur so kompliziert, daß auch Mönch die glühelektrische Methode bevorzugt.

3. Lichtelektrische Methoden.

Der Photoeffekt hängt mit dem VE. in mehrfacher Weise zusammen, und diese Zusammenhänge lassen sich auch zu Meßmethoden des VE. auswerten.

a) Das Feld zwischen den Elektroden.

Der lichtelektrische Effekt dient hier nur zur Auslösung der Elektronen. Es kommt nur auf den Tatbestand an, daß eine bestimmte Menge Elektronen aus dem einen Metall ausgelöst wird und unter dem Einfluß einer äußeren Spannung zum anderen fließt oder zurückgehalten wird.

α) Kurvenverschiebungsmethode.

Prinzip. Der zwischen Anode und Kathode angelegten Spannung P überlagert sich die vom VE. herrührende, so daß zwischen den Elektroden die Gesamtspannung $V_1 = P + V$ herrscht. Ersetzt man die Anode durch eine aus anderem Metall, so hat man $V_1' = P + V'$. Bei gleicher äußerer Spannung P herrscht also eine verschiedene elektrische Potentialdifferenz, wenn die Anoden aus verschiedenen Metallen bestehen. Würde man den Photostrom in Abhängigkeit von der Gesamtspannung auftragen, so erhielte man dieselbe Kurve ohne Rücksicht auf das Material der Anode. Man mißt jedoch P. Infolgedessen erhält man mit Zn als Anode eine andere Stromspannungskurve als mit Cu, und zwar sind die beiden Kurven um $V - V'$ gegeneinander

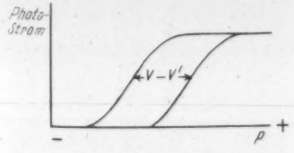


Fig. 13.

parallel verschoben (Fig. 13). Dabei gehört die linke Kurve der Figur zum Zn, die rechte zum Cu als Anode. Da die Zn-Oberfläche positiv ist gegenüber der Cu-Oberfläche, fließen unter sonst gleichen Umständen zum Zn mehr Elektronen.

Ausführung. In dieser Form ist die Methode von K. T. Compton (3) benutzt worden. Die Kathode war eine Blechplatte, die Anode ein Drahtnetz, das die Kathode umgab. Der VE. wurde nach der Ionisationsmethode kontrolliert. Die Zahlen wurden S. 328 angegeben.

Diskussion. Diese Methode hat den Nachteil, daß man zur Bestimmung der VPD. zwischen zwei Metallen die Anode auswechseln muß. Dazu muß Compton die ganze Apparatur auseinandernehmen. Es würden sich wohl Anordnungen ersinnen lassen, die eine Elektrodenauswechslung auch bei geschlossener Röhre ermöglichen würden, ähnlich wie bei den später zu besprechenden glühelektrischen Methoden, doch würde dadurch natürlich die Apparatur komplizierter.

β) Sättigungsstrommethode.

Prinzip. Eine genaue Diskussion des Verlaufs der Stromspannungskurve führt noch zu einer anderen Meßmethode der VPD., welche die eben erwähnte Schwierigkeit umgeht, indem sie die VPD. zwischen Anode und Kathode mißt. Die Anode sei so konstruiert, daß sie die Kathode vollkommen umschließt. Die Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode, d. h. das Feld im Zwischenraum, sei Null. Die Elektronen verlassen die Kathode mit allen möglichen Geschwindigkeiten zwischen Null und einer bestimmten Maximalgeschwindigkeit. Die Geschwindigkeitsverteilung spielt hier jedoch keine Rolle; alle Elektronen, die überhaupt mit irgendeiner endlichen Geschwindigkeit aus der Kathode herausfliegen, müssen zur Anode gelangen, da sie nirgends anders hin können. Der Photostrom hat also, wenn zwischen den Elektroden die (wahre) Potentialdifferenz Null besteht, sicher schon seinen Sättigungswert erreicht. Er erreicht diesen Wert aber auch nicht früher; denn wenn eine auch nur kleine verzögernde Spannung zwischen den Elektroden herrscht, werden sicher schon einige von den langsamsten Elektronen zurückgehalten, so daß sie die Anode nicht mehr erreichen. Der Photostrom erreicht also seinen Sättigungswert genau dann, wenn zwischen den Elektroden die Potentialdifferenz Null besteht. Dies ist aber gerade dann der Fall, wenn die (außen) angelegte Spannung gleich der VPD. ist. Also: die Spannung, bei der der Photostrom gerade seinen Sättigungswert erreicht, gibt die VPD.

Ausführung. Dieser Zusammenhang ist schon von P. Lenard (15) dargelegt worden. Systematische Messungen des VE. haben O. W. Richardson und K. T. Compton (16), L. Page (17), P. Lukirsky und S. Prilezaev (18) gemacht. Als Korrektion bei lichtelektrischen Messungen wurde die VPD. auf diesem Wege bestimmt von J. Kluge (19), W. Bennewitz (20) und H. Teichmann (21). Die Anordnung ist überall dieselbe: Als Anode dient eine innen mit

Metall (meist *Ag*, bei Teichmann *Cu*) beschlagene Glaskugel, als Kathode eine Folie oder kleine Kugel des zweiten Metalls, die möglichst in die Mitte der Anode gebracht wird. Natürlich braucht man in der Anodenkugel Öffnungen zum Einlassen des Lichtes und Ansätze zum Einsetzen der Kathode. Dadurch ist die Forderung der völligen Umschließung der Kathode durch die Anode nicht mehr erfüllt. Es werden also bei der Feldstärke Null doch nicht alle Elektronen zur Anode gelangen. Das Ergebnis ist eine Abrundung der sonst mit einem Knick in die Sättigung übergehenden Stromspannungskurve. Man hat also die Kurve in der gestrichelt angedeuteten Weise zu extrapolieren (Fig. 14). Teichmann hat die so erhaltenen Werte mittels der Kondensatormethode kontrolliert und gute Übereinstimmung gefunden.

Fig. 14.

Diskussion. Um den VE. zu bestimmen, nimmt man also die Stromspannungskurve auf. Man mißt natürlich mit der Spannung, bei der die Sättigung erhalten wird, auch die Größe des Sättigungsstromes selbst, also die lichtelektrische Empfindlichkeit. Man bestimmt gleichzeitig zwei Größen in einem Meßgang. Das ist ein großer Vorteil gerade von dem Standpunkt aus, von dem die Untersuchung des VE. heute interessiert. Man versucht ja den VE. an gasfreien Metallen zu messen. Nun weiß man vom Entgasen der Metalle vor allem, daß es sehr schwer ist. Meistens hat man möglichst wirksame Entgasungsmethoden (Schaben, Glühen, Destillieren im Vakuum) versucht und dann den VE. gemessen, ohne dabei zu wissen, wie weit man eigentlich mit der Entgasung gekommen ist. Das hat zu den widersprechendsten Ergebnissen geführt. Man weiß aber ziemlich gut, wie sich die lichtelektrische Empfindlichkeit der Metalle beim Entgasen ändert und kann daher die lichtelektrische Empfindlichkeit als ein Maß für den Entgasungszustand des Metalls benutzen. Darum ist die gleichzeitige Messung von VPD. und lichtelektrischer Empfindlichkeit besonders wertvoll. Derartige Messungen liegen in den Arbeiten von Kluge (19), Bennewitz (20) und Teichmann (21) vor.

Es bestehen jedoch noch tiefere Zusammenhänge zwischen dem VE. und dem Photoeffekt. Sie treten zutage, wenn man mit verschiedenen Kathoden mißt. Man muß dann auf den Mechanismus des Photoeffekts etwas näher eingehen.

b) Lichtelektrische Empfindlichkeit.

Ordnet man die Metalle nach ihrer lichtelektrischen Empfindlichkeit, so erhält man die Voltasche Spannungsreihe [z. B. J. Elster und H. Geitel (22); vgl. F. Krüger (5)]. Wollte man eine Meßmethode des VE. daraus machen, so müßte man angeben:

1. Den Photostrom.
2. Die Größe der bestrahlten Fläche.
3. Die Lichtintensität und ihre spektrale Zusammensetzung in dieser Fläche, also unter Berücksichtigung der Absorption von dazwischenliegenden Quarzgläsern usw.

Besonders die Größen 2 und 3 sind schwer exakt zahlenmäßig zu fassen (wohl aber verhältnismäßig leicht während einer Meßreihe konstant zu halten). Dieser Zusammenhang läßt sich also zu einer Meßmethode des VE. nicht recht auswerten.

c) Grenzfrequenz.

Prinzip. Für die maximale Voltgeschwindigkeit eines durch Licht von der Frequenz ν ausgelösten Elektrons hat A. Einstein (23) die Gleichung aufgestellt

$$V = \frac{h}{e}\nu - A \,. \qquad (1)$$

h = Planck sches Wirkungsquantum,
e = Ladung des Elektrons,
A = Austrittsarbeit = Geschwindigkeitsverlust des Elektrons beim Austritt aus dem Metall in Volt.

Alle Größen seien mit ihrem Absolutbetrag eingesetzt.

Man mißt V als die verzögernde Spannung, die man anlegen muß, um gerade keinen Photostrom mehr zu erhalten. Tut man das für verschiedene ν, so erhält man einen Wert $\nu = \nu_0$, bei dem gerade $V = O$ wird. Hierfür gilt also

$$\frac{h}{e}\nu_0 = A \,.$$

A ist also experimentell bestimmbar. Dabei ist vorausgesetzt, daß V sich exakt bestimmen läßt. Das ist nicht der Fall, wenn sich die Stromspannungskurve asymptotisch der Nullachse nähert. Solche asymptotische Näherung ist von mehreren Forschern gefunden worden, z. B. von C. Ramsauer (24) bei Geschwindigkeitsmessungen durch magnetische Ablenkung. Auch R. Suhrmann (25) verlangt, daß die Grenze besonders definiert werden müsse, etwa durch die

Spannung, bei der die Stromstärke nur noch $^1/_{1000}$ des Sättigungswertes ist. Dagegen ist R. A. Millikan (26) der Ansicht, daß dies asymptotische Nullwerden nur durch Fehler, z. B. falsches Licht u. ä., hervorgerufen sei, und daß eine scharfe Grenze vorhanden sei. A. Becker[1]) kommt nach sorgfältigem Abwägen aller Arbeiten zu dem Schluß, daß wohl eine scharf definierte Grenze besteht.

In A ist der VE. mit enthalten. Man kann setzen

$$A = p + q,$$

wo p der vom VE. herrührende Teil der Austrittsarbeit, q ein eventueller Rest ist.

Es ist experimentell festgestellt worden, daß q für alle Metalle denselben Wert hat. Das haben Richardson und Compton (16)

für *Al, Pt, Zn, Bi, Mg, Sn, Cu, Na,*

Page (17)

für *Al, Zn, Cu,*

Hennings und Kadesch (28)

für *Al, Zn, Cu, Sn, Mg, Fe*

gezeigt.

Millikan (26) kam zunächst für *Na, Li, CuO* zu einem anderen Ergebnis, konnte dies aber in einer späteren Arbeit (27) darauf zurückführen, daß sich auf der schlecht leitenden Anodenoberfläche (*CuO*) Elektronen ansammelten.

Wie geht diese Feststellung vor sich?

Für eine beliebige Frequenz ν ist für zwei Metalle

$$V_1 = \frac{h}{e}\nu - p_1 - q_1,$$

$$V_2 = \frac{h}{e}\nu - p_2 - q_2.$$

Man mißt nun die Spannung, die man anlegen muß, um gerade keinen Photostrom mehr zu erhalten, P_1. Diese wird etwa am Potentiometer abgenommen. Dann herrscht in Wahrheit zwischen den Platten die Spannung

$$V_1 = P_1 - (p_1 - p_0),$$

$p_1 - p_0$ ist die VPD. zwischen der Kathode (1) und der Anode (0). Daraus

$$q_1 = \frac{h}{e}\nu - P_1 - p_0,$$

und entsprechend

$$q_2 = \frac{h}{e}\nu - P_2 - p_0.$$

Wenn man nun feststellt: Die Spannung, die man außen anlegen muß, um gerade keinen Photostrom mehr zu erhalten, ist bei verschiedenen Kathodenmetallen (und gleicher Anode) immer dieselbe, also

$$P_1 = P_2,$$

so folgt

$$q_1 = q_2.$$

Wäre q bekannt, so hätte man damit ein Mittel, den VE. an einem Metall allein zu messen. Leider weiß man aber über den Wert und die physikalischen Ursachen von q fast nichts. Man zieht die Ablösungsarbeit des Elektrons vom Atom zur Erklärung heran (z. B. Millikan), oder auch die Bildkraft, die elektrostatische Anziehung, die ein aus einer Metallplatte herausfliegendes Elektron auf Grund der Influenz erfährt [P. Debye (29), W. Schottky (30)].

Es ist unwahrscheinlich, daß die Bildkraft und die Ablösungsarbeit sich bei sämtlichen Metallen gerade kompensieren sollten. Aus $q_1 = q_2$ folgt also, daß sowohl die Bildkraft wie auch die Ablösungsarbeit für alle Metalle denselben Wert hat. Für die Bildkraft ist das ohne weiteres plausibel. Bezüglich der Ablösungsarbeit stützt das die unter anderen von Gehrcke und Janicki (31) mit Nachdruck vertretene Auffassung, daß beim lichtelektrischen Effekt die Elektronen nicht aus den Metallatomen selbst, sondern aus den vom Metall absorbierten Wasserstoffatomen ausgelöst werden.

Jedenfalls sind aber diese beiden Arbeiten von einem herausfliegenden Elektron immer zu überwinden, d. h. es ist sicher $q > 0$.

Diskussion. Die Bestimmung der Grenzfrequenz ist wohl die komplizierteste der heute bekannten Methoden zur Messung des VE. und infolgedessen keiner großen Genauigkeit fähig. Die Grenzwellenlänge, also auch die ihr entsprechende Austrittsarbeit, ist im allgemeinen nur bis auf einige Prozent genau zu bestimmen. Bei der Größe der Austrittsarbeit (2–6 Volt) bewirkt das eine Unsicherheit schon in den Zehntel Volt. Das kommt schon in die Größenordnung des VE. und wird noch dadurch verschlimmert, daß die Differenz zweier solcher Werte gebildet werden muß. Zur bloßen Messung des VE. ist die Grenzfrequenzbestimmung auch wohl nie verwendet worden. Dagegen ist die Grenzfrequenz häufig um ihrer selbst willen gemessen worden, und da ist es wertvoll, daß man ihren Zusammenhang mit dem VE. kennt und so diese Messungen als Messungen des VE. auswerten kann.

Messungen. Messungen, die das Studium des Zusammenhanges der beiden Erscheinungen zum Ziel hatten, wurden schon erwähnt. Es mögen noch einige Zahlen folgen. Richardson und Compton (16) erhielten für die VPD. gegen Platin

1) Lichtelektrische Wirkung. Handbuch der Experimentalphysik. Wien-Harms, Bd. **23**, S. 1269ff.

1. nach der Sättigungsstrommethode.
2. aus der Grenzfrequenz.

	Cu	*Bi*	*Sn*	*Zn*	*Mg*	*Al*	*Na*
1.	0,13	0,35	0,62	0,90	1,05	1,2	2,4 Volt
2.	0,30	0,64	0,64	0,85	1,00	1,31	2,2 Volt

Lukirsky und Prilezaev (18) messen ebenfalls erstens die Spannung K, bei der die Sättigung erreicht wird, und zwar gegen Silber als Vergleichselektrode, und zweitens $h \cdot \nu_0$ in Volt umgerechnet. Die VPD. ist die Differenz von je zwei solchen aufeinanderfolgenden Werten.

	Al	*Zn*	*Sn*	*Ni*	*Ag*	*Cd*	*Pb*	*Cu*	*Pt*
K	1,70	1,60	1,05	1,00	1,00	0,92	0,70	0,60	0,60 Volt
$h \cdot \nu_0$	2,98	3,08	3,62	3,67	3,67	3,73	3,97	4,07	4,09 Volt
ΔK	0,10	0,55	0,05	0,00	0,08	0,22	0,10	0,00 Volt	
$\Delta h\nu_0$	0,10	0,54	0,05	0,00	0,06	0,24	0,10	0,02 Volt	

Die Übereinstimmung der Differenzwerte ist überraschend, dagegen machen die Zahlen der ersten Zeile keinen so guten Eindruck. Theoretisch sollten sie die VPD. gegen das als Anode verwandte *Ag* geben. Der *Ag*-Wert, der also eigentlich gleich Null sein sollte, ist mit 1,00 Volt bedenklich hoch. Auch die Reihenfolge der Metalle ist mehr als merkwürdig.

4. Glühelektrische Methoden.

Wie beim lichtelektrischen Effekt wird auch hier ein Metall zur Emission von Elektronen angeregt, dort durch eingestrahlte Lichtquanten, hier durch Wärme. Dabei befindet sich jedoch der Glühdraht auf einer so hohen Temperatur, daß auf ihm sicher keine Wasserhaut mehr vorhanden ist, so daß man bei einer Messung der VPD. zwischen Kathode und Anode ein Metall mit Wasserhaut gegen eins ohne eine solche mißt. Die Benutzung einer solchen Methode, wo eine elektrochemische Potentialdifferenz an der Oberfläche der Anode und eine Potentialdifferenz, die nur von den Elektronen hervorgerufen sein kann, auf der Kathode zusammen gemessen werden, dürfte nicht geeignet sein, in die Frage nach dem Ursprung dieser Potentialdifferenzen Klarheit zu bringen. Aber auch die Methoden, die den VE. zwischen zwei Anoden oder zwischen zwei Gittern messen, werden durch die in der ganzen Röhre herrschende hohe Temperatur beeinträchtigt. Darauf wird noch zurückzukommen sein.

a) Das Feld zwischen den Elektroden.

Prinzip. Betrachtet man die Vorgänge zwischen den Platten, so hat man es nur mit einem Elektronenstrom zwischen zwei Metallen zu tun. Die Art der Erzeugung der Elektronen spielt hierbei prinzipiell gar keine Rolle, in der Praxis ist sie wegen verschiedener Nebenerscheinungen zu berücksichtigen. Man erhält dieselben Meßmethoden wie unter der gleichen Überschrift beim Photoeffekt: Verschiebung der Stromspannungskurven um den Betrag der VPD. und Erreichung des Sättigungswertes, wenn die angelegte Spannung gleich der VPD. ist.

Ausführung. Die Sättigungsstrommethode ist von H. Rothe (32) und L. H. Germer (33) gleichzeitig angegeben, später von N. B. Reynolds (34) angewandt worden.

Die Glühkathode wird von der Anode völlig umschlossen; man nimmt die Stromspannungskurve auf; der Strom erreicht seine Sättigung nicht bei der Spannung 0, sondern bei V Volt. Dann ist V die VPD. zwischen Kathode und Anode. Da, wie oben gesagt, die Wasserhaut von der Kathode entfernt ist, von der Anode aber nicht, muß diese Methode als unbrauchbar angesehen werden. Man könnte sie in der Weise abändern, daß man die Anode auswechselt und so aus den Messungen der VPD. Kathode/Anode 1, Kathode/Anode 2, die VPD. Anode 1/Anode 2 berechnet. Damit hat man dann aber praktisch die Kurvenverschiebungsmethode.

Die Kurvenverschiebungsmethode haben G. Mönch (35), I. Langmuir und H. K. Kingdon (36), M. Forro und E. Patai (37) und H. Kösters (38) benutzt. Die Ausführung sieht in der einfachsten Form so aus: Einer Glühelektrode, z. B. einem kurzen geraden Wolframdraht, steht eine Metallplatte als Anode gegenüber. Durch (elektromagnetische) Verschiebung kann an die Stelle dieser Platte eine andere gebracht werden. Man mißt dann beide Male die Stromspannungskurve. In dieser Form beschreibt Mönch (35) die Anordnung (Fig. 15). Dabei hat er gleichzeitig die Möglichkeit vorgesehen, die Platten unter eine in vertikaler Richtung bewegliche Platte zu schieben und so mit der Kondensatormethode die VPD. zu kontrollieren. Es zeigt sich recht gute Übereinstimmung. Die folgende Tabelle gibt eine Meßreihe der VPD. zwischen *Cu* und *Ni* wieder, „hinter jeder Messung ist das Verfahren angegeben, nach dem der Wert erhalten wurde, ThM. als Abkürzung für Thomson-

(d. h. Kondensator-) Methode, ElM. für Elektronenmethode.

0,26 ThM.
0,20 ElM.
0,22 ElM.
0,24 ThM.
0,22 ElM.
0,22 ThM."

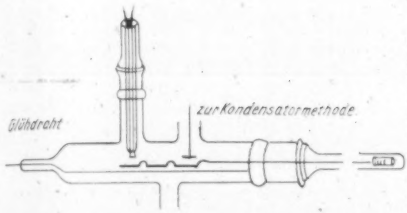


Fig. 15.

Zur Messung benutzt man im allgemeinen nicht diese nur scheinbar einfache Anordnung, sondern man mißt mit Dreielektrodenröhren, und zwar so, daß die VPD. zwischen Gitter und Anode gemessen wird. Auf diese Weise wird der Einfluß der Temperatur des Glühfadens und des Spannungsabfalls am Glühfaden vermindert. Dazu benutzt man die nachstehende Schaltung [nach Mönch (35) (Fig. 16)]. Das Gitter ist mit der Kathode verbunden. Zwischen dem Gitter und der Anode wird die variable Spannung P angelegt. Dieser Spannung P überlagert sich die VPD. zwischen Gitter und Anode. Damit sind dann im Zwischenraum zwischen Gitter und Anode dieselben Verhältnisse vorhanden wie bei der

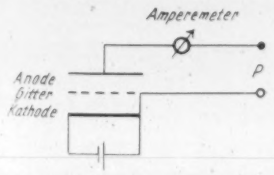


Fig. 16.

lichtelektrischen Kurvenverschiebungsmethode (vgl. S. 331). Man kann dann entweder die Anode oder das Gitter auswechseln. Mißt man mit nur zwei Elektroden, so sind für genauere Messungen andere Vorsichtsmaßregeln nötig, z. B. Abschalten des Heizstromes im Augenblick der Messung, etwa mittels eines Schottkyschen Schalters [Rothe (32)], das ist ein rotierender Schalter, der während einer halben Umdrehung den Heizkreis, während der anderen halben Umdrehung den Meßkreis schließt. Die Auswechslung der Elektroden geschieht am einfachsten in der schon angedeuteten Weise von Mönch. Die Anoden, ebene rechteckige Bleche, ruhen auf zwei horizontalen Kupferdrähten, die gleichzeitig als Zuleitungen dienen, und werden dann elektromagnetisch horizontal verschoben. In der älteren Arbeit von Mönch und in der Arbeit von Kösters werden zylinderförmige Anoden benutzt. Es kommt sehr darauf an, daß die Anoden genau geometrisch gleich sind und genau an die gleiche Stelle kommen und daß diese Eigenschaften beim Glühen nicht verloren gehen. Das ist nach Mönch mit zylinderförmigen Anoden am besten zu erreichen. In der zweiten Arbeit von Mönch kam es nur auf den Vergleich der Methoden an, die Metalle wurden nicht ausgeglüht, so daß wohl aus diesem Grunde die ebene Form der Anoden gewählt werden konnte.

Eine Bewegung von Apparaturteilen vermeidet die von Langmuir und Kingdon (36) und Forro und Patai (37) angewandte Methode. Die Anode ist eine Drahtspirale, auf sie wird bei Langmuir und Kingdon Thorium, bei Forro und Patai Natrium aufgedampft und nach einer Messung durch Glühen der Anode wieder entfernt.

Diskussion. Diese glühelektrischen Methoden haben gegenüber den lichtelektrischen den Vorzug der Einfachheit. Ein Glühfaden ist etwas Einfacheres als eine Quarzlampe mit Monochromator usw. Bei lichtelektrischen Messungen muß man entweder eine Apparatur aus Quarz verwenden oder Kittstellen in Kauf nehmen. Dem steht als Nachteil der glühelektrischen Methoden die starke Erwärmung der zur Messung verwendeten Metallteile gegenüber. Selbst wenn man die Methoden, welche die VPD. zwischen der Glühkathode und der kalten Anode messen, von vornherein ausschließt, ergeben sich noch Einwände, da auch die anderen Metalle, Gitter und Kathode, sich nach Schottky (30) auf einer Temperatur von etwa 200–300° C befinden. Diese auch noch ziemlich hohe und noch dazu nicht genau bestimmbare Temperatur ist ein großer Nachteil, erstens weil man nicht weiß, in welchem Maße ein Metall gerade bei diesen Temperaturen entgast ist, und zweitens, weil man über den Temperaturkoeffizienten des VE. noch sehr wenig Bescheid weiß. Über diesen liegen bisher nur Messungen von K. T. Compton (39), J. J. McHenry (4) nach der Ionisationsmethode und von M. Forro und E. Patai (37) nach der glühelektrischen Kurvenverschiebungsmethode vor. Compton und McHenry messen zwischen 10 und 50° C und finden eine Temperaturabhängigkeit, die sich durch Änderung der Gasbeladung deuten läßt,

aber wegen Hysteresiserscheinungen nicht recht exakt zu fassen ist. Forro und Patai messen zwischen 300 und 800° und finden keine Temperaturabhängigkeit. Wegen Verwendung der glühelektrischen Methode erfassen sie keine tieferen Temperaturen. Völlig einwandfreie Messungen liegen also überhaupt nicht vor, am wenigsten in dem hier interessierenden Gebiet zwischen 200 und 300° C.

Hinzu kommt, daß durch das Elektronenbombardement eine allmähliche Entgasung der Anode stattfindet. Mönch (12) hat solche Änderungen während der Messungen festgestellt. Sie betrugen bis zu 0,7 Volt, kamen also in die Größenordnung des VE. Diese Meßmethoden scheinen also bis zur völligen Klärung dieser Nebenerscheinungen sehr bedenklich zu sein.

b) Austrittsarbeit.

Prinzip. Hierbei wird eine Theorie des VE. vorweggenommen: Der VE. entsteht durch Verdampfen von Elektronen. Dies Verdampfen läßt sich thermodynamisch erfassen. Ist n die Anzahl der Elektronen im cm³ des Vakuums und w die Austrittsarbeit, so folgt aus dem zweiten Hauptsatz

$$n = A \cdot e^{\int \frac{w}{kT^2} dT}, \qquad (1)$$

wobei A unabhängig von T, k die Boltzmannsche Konstante ist[1]). Für den VE. gilt, ebenfalls auf Grund thermodynamischer Sätze

$$V = \frac{kT}{\varepsilon} \ln \frac{n_2}{n_1}, \quad \text{(R, S. 37)} \qquad (2)$$

wobei ε die Ladung des Elektrons ist und sich der Index 1 auf das Metall A, 2 auf B bezieht (Fig. 17). Durch Einsetzen von (1) in (2) und

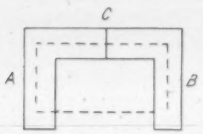


Fig. 17.

Differenzieren nach T erhält man die Formel

$$w_1 - w_2 = \varepsilon V - \varepsilon T \frac{dV}{dT}, \quad \text{(R, S. 38)} \qquad (3)$$

die den Zusammenhang des VE. mit der Austrittsarbeit angibt. Die Größen w_1, w_2 lassen sich mit Hilfe der Richardsonschen Gleichung

$$i = N\varepsilon = AT^2 e^{-\frac{w}{kT}} \qquad (4)$$

aus Messungen des Sättigungsstromes i bestimmen. In Gleichung (4) ist N die Anzahl der pro Sekunde von der Flächeneinheit emittierten Elektronen und proportional n.

Häufig hat man geschlossen: Das Glied $\varepsilon T \frac{dV}{dT}$ rührt von einer Potentialdifferenz her, die ihren Sitz an der Lötstelle C hat. Diese Potentialdifferenz kann gegenüber den anderen Größen der Gleichung (3) vernachlässigt werden; es ist also

$$\varepsilon V = w_1 - w_2. \qquad (5)$$

In der Tat ergeben die Messungen von Forro und Patai (37) $\frac{dV}{dT} = 0$. Im Gegensatz dazu stehen die Ergebnisse von McHenry (4). Er setzt für den VE. die Helmholtzsche Gleichung an, die mit Formel (3) identisch ist,

$$V = q + T \frac{dV}{dT}$$

und findet: q ist gewöhnlich klein, wahrscheinlich bei reinen Metallen Null, so daß der VE. geradezu nur aus dem oben vernachlässigten Gliede besteht.

Setzt man die Gleichung (4) in (2) ein, so erhält man

$$\varepsilon V = w_1 - w_2 - kT \ln \frac{A_1}{A_2}$$

und hat damit den VE. ausgedrückt durch lauter Größen, die sich aus Messungen des Sättigungsstromes mit Hilfe der Formel (4) bestimmen lassen. Für $A_1 = A_2$, wie es zum Teil in Übereinstimmung mit der Theorie steht, wird das letzte Glied gleich Null.

Diskussion. Für die Verwertung dieses Zusammenhanges als Meßmethode des VE. gilt dasselbe wie für die lichtelektrische Grenzfrequenz: Zur Messung des VE. gibt es einfachere Methoden, aber die Konstanten der Richardsonschen Formel interessieren auch für sich selbst. Die Genauigkeit der einzelnen Messungen ist nicht sehr groß.

Wesentlicher ist jedoch, daß die Verwendung dieser Methode eine Elektronentheorie des VE. vorweg nimmt, während es doch gerade darauf ankommt, zu entscheiden, ob der VE. ein Elektroneneffekt ist oder nicht.

J. Langmuir und H. K. Kingdon (36) haben ihre Messungen des VE. nach der glühelektrischen Kurvenverschiebungsmethode mit den von ihnen selbst in früheren Arbeiten und

1) O. W. Richardson, Marx' Handbuch der Radiologie, IV, 3, 2. Aufl. S. 26, im folgenden zitiert mit R.

den von anderen Forschern ermittelten Zahlen der Austrittsarbeit verglichen und erhalten für die VPD.

	Aus der Austritts-arbeit	Kurven-verschiebung
Thoriertes Wolfram / Wolfram	1,81 Volt	1,46 Volt
Zäsium / Wolfram	3,55 „	3,1 „
Wolfram / oxydiertes Wolfram	4,12 „	0,8 „

also, besonders im letzten Falle, keine sehr gute Übereinstimmung.

5. Zusammenstellung der Methoden.

Ionisationsmethode.

Die Messung geschieht durch Leitendmachen der Luft im Zwischenraum zwischen den Platten. Es ist die bequemste Meßmethode des VE., es sind keine beweglichen Teile nötig, doch sind ihre Anwendungsmöglichkeiten sehr beschränkt, da sie im Vakuum nicht anwendbar ist.

Kondensatormethode.

Durch die VPD. wird ein Plattenkondensator aufgeladen, und diese Ladung wird durch Änderung der Kapazität gemessen.

Vorteile: Sie ist die prinzipiell einwandfreieste Methode, da außer dem VE. keine elektrischen Vorgänge ins Spiel kommen. Sie ist die einzige Methode, die den VE. in Luft und im Vakuum zu messen gestattet.

Nachteile: Größe der Platten, Bewegung bei der Messung, elektrostatischer Schutz.

Lichtelektrische Methoden.

Unbequem ist die Verwendung ultravioletten Lichtes, die eine Quarzapparatur oder Kittstelle bedingt.

α) Sättigungsstrommethode.

Man mißt den VE. zwischen Anode und Kathode als diejenige Spannung, bei der der Photostrom gerade seinen Sättigungswert erreicht.

Vorteile: Gleichzeitige Messung von VPD. und lichtelektrischer Empfindlichkeit, Kleinheit des zu untersuchenden Metalles, keine beweglichen Teile.

Nachteil: Unsicherheit des „Knickpunktes" bei der abgerundeten Kurve.

β) Kurvenverschiebungsmethode.

Man mißt den VE. zwischen zwei Anodenmetallen durch die Parallelverschiebung der Stromspannungskurven.

Nachteil: Erfordert bewegte Teile.

Glühelektrische Methoden.

Sie unterscheiden sich von den lichtelektrischen nur durch die Art der Auslösung der Elektronen. Die glühelektrische Elektronenauslösung ist die einfachere, doch machen die auftretenden hohen Temperaturen die Methoden praktisch fast unmöglich. Die Ausführung der Messung ist prinzipiell dieselbe wie bei den entsprechenden lichtelektrischen Methoden.

α) Sättigungsstrommethode.

Da auf dem Glühfaden keine Wasserhaut mehr ist, während sich auf der Anode sicher eine solche befindet, ist diese Methode unbrauchbar.

β) Kurvenverschiebungsmethode.

Vorteil: Die Temperaturstörungen werden herabgemindert dadurch, daß man nur „kalte" Metalle miteinander vergleicht.

Nachteil: Mechanismus der Anoden- bzw. Gitterauswechslung.

Das Vorzeichen.

Nur bei der Ionisationsmethode werden die äußeren Belegungen der Doppelschichten leitend verbunden und die Potentialdifferenz zwischen den Metallen gemessen. Bei allen anderen Methoden werden die Metalle leitend verbunden, und die Potentialdifferenz zwischen den äußeren Belegungen wird gemessen. Es erscheint daher Zink bei der Ionisationsmethode negativ gegenüber Kupfer, bei allen anderen Methoden positiv.

Prinzipielles der Methodik.

Die Ermittlung des VE. aus der glühelektrischen Austrittsarbeit nimmt eine Elektronentheorie des VE. vorweg. Außerdem ist die Bestimmung dieser Austrittsarbeit sowie die der lichtelektrischen Grenzfrequenz so unbequem und ungenau, daß sich praktische Meßmethoden der VPD. daraus nicht recht entwickeln lassen. Von diesen Methoden sind die wichtigsten:

1. Die Kondensatormethode wegen ihrer prinzipiellen Bedeutung.
2. Die lichtelektrische Sättigungsstrommethode.
3. Die glühelektrische Kurvenverschiebungsmethode.

Daß man von den lichtelektrischen Methoden die Sättigungsstrommethode, von den glühelektrischen die Kurvenverschiebung bevorzugt, liegt daran, daß die Sättigungsstrommethode einfacher, aber wegen des Temperatureinflusses bei der Glühelektronenemission nicht anwendbar ist.

Literaturverzeichnis.

1) Lord Kelvin, Phil. Mag. **46**, 82, 1898.
2) H. Greinacher, Ann. d. Phys. **16**, 708, 1905.
3) K. T. Compton, Phil. Mag. **23**, 579, 1912.
4) J. J. McHenry, Phil. Mag. **3**, 857, 1927; **8**, 474, 1930.
5) F. Krüger, Zeitschr. f. Elektrochem. **22**, 365, 1916.
6) R. Kohlrausch, Pogg. Ann. **82**, 1, 1851.
7) H. Pellat, Ann. de Chim. et de Phys. V. **24**, 5, 1881.
8) W. Ende, Physik. Zeitschr. **30**, 477, 1929.
9) A. E. Hennings, Phys. Rev. **4**, 228, 1914.
10) H. Conrad, Sitzungsber. d. Wiener Akad., Math.-naturw. Klasse **122**, 2a, 35, 1913.
11) R. Vieweg, Ann. d. Phys. **74**, 146, 1924.
12) G. Mönch, Zeitschr. f. Phys. **65**, 233, 1930.
13) A. Ll. Hughes, Phil. Mag. **28**, 337, 1914.
14) E. Perucca, N. Cim. **23**, 105, 1922.
15) P. Lenard, Ann. d. Phys. **8**, 149, 1902.
16) O. W. Richardson und K. T. Compton, Phil. Mag. **24**, 575, 1912.
17) L. Page, Amer. Journ. of Science **36**, 501, 1913.
18) P. Lukirsky und S. Prilezaev, Zeitschr. f. Phys. **49**, 236, 1928.
19) J. Kluge, Ann. d. Phys. **82**, 432, 1927.
20) W. Bennewitz, Ann. d. Phys. **83**, 913, 1927.
21) H. Teichmann, Ann. d. Phys. **1**, 1069, 1929.
22) J. Elster und H. Geitel, Ann. Wied. **43**, 225, 1891.
23) A. Einstein, Ann. d. Phys. **20**, 199, 1906.
24) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. **45**, 961, 1121, 1914.
25) R. Suhrmann, Ann. d. Phys. **67**, 43, 1922.
26) R. A. Millikan, Phys. Rev. **7**, 18 u. 355, 1916.
27) R. A. Millikan, Phys. Rev. **18**, 236, 1921.
28) A. E. Hennings und W. H. Kadesch, Phys. Rev. **8**, 209, 1916.
29) P. Debye, Ann. d. Phys. **33**, 441, 1910.
30) W. Schottky, Ann. d. Phys. **44**, 1011, 1914; Physik. Zeitschr. **15**, 876, 1914.
31) E. Gehrcke und L. Janicki, Ann. d. Phys. **47**, 679, 1915.
32) H. Rothe, Zeitschr. f. techn. Phys. **6**, 633, 1925.
33) L. H. Germer, Phys. Rev. **25**, 795, 1925.
34) N. B. Reynolds, Phys. Rev. **35**, 158, 1930.
35) G. Mönch, Zeitschr. f. Phys. **47**, 522, 1928.
36) I. Langmuir und H. K. Kingdon, Phys. Rev. **34**, 129, 1929.
37) M. Forro und E. Patai, Zeitschr. f. Phys. **63**, 444, 1930.
38) H. Kösters, Zeitschr. f. Phys. **66**, 807, 1930.
39) K. T. Compton, Phys. Rev. **7**, 209, 1916.

Für ständige Beratung und Hilfe bei dieser Arbeit bin ich Herrn Professor F. Krüger zu großem Dank verpflichtet.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 25. Januar 1936.)

Eigenschwingungen mechanischer Molekülmodelle.

III. Der ebene Sechser-Ring und seine Abkömmlinge.

Von Friedrich Trenkler.

Mit Tafel I.

Einleitung.

§ 1. Wie in der Einleitung zur ersten Mitteilung[1]) bemerkt wurde, können die Beobachtungen der Eigenschwingungen mechanischer Molekülmodelle wertvolle Hilfe bei der Deutung der Spektren jener Moleküle bringen, die infolge ihres komplizierten Aufbaus einer theoretischen Behandlung schwer zugänglich sind. So hat sich ein Teil der im folgenden mitgeteilten Versuchsergebnisse bei der Entwirrung der Spektren der Benzolderivate als außerordentlich nützlich erwiesen[2]).

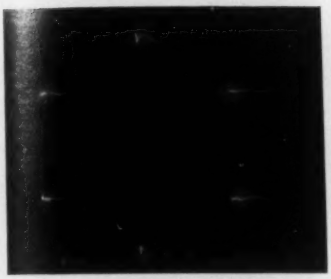
Der bisher verwendete Modelltypus (durch kräftige Federn verbundene und auf langen Stäben befestigte Massen) wurde beibehalten, da er sich auch quantitativ bewährt hatte. Es muß jedoch betont werden, daß sich mit zunehmender Größe und Verzweigung der Modelle Schwierigkeiten einstellen, die die Brauchbarkeit der Methode begrenzen. Der Grund wird wohl hauptsächlich in der Art der Anregung der Resonanzschwingungen zu suchen sein; die dem weitverzweigten und trägen Modell nur an einer einzigen Stelle zugeführte Energie verbreitet sich nicht schnell und gleichmäßig genug über das ganze System, wodurch die Ausbildung der Schwingungsformen behindert wird.

Neben der objektiv-photographischen wurde eine subjektiv-stroboskopische Beobachtung der Schwingungsformen neu eingerichtet. Hierzu wird das schwingende Modell mit einer Glimmlampe beleuchtet, die in der Zeiteinheit um rund 5 Proz. weniger Stromstöße erhält, als das Modell Schwingungen macht. Die Schließung des Stromkreises erfolgt durch einen mit der Antriebsmaschine über ein konisches Reibradgetriebe gekuppelten umlaufenden Kontakt.

Der ungesättigte ebene Sechserring.

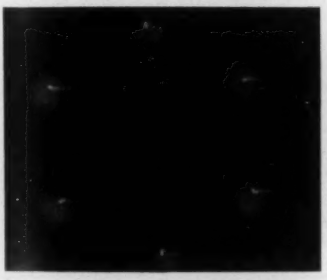
§ 2. Die Schwingungsformen der hierher gehörigen Modelle von Zyklohexen, 1,3- und 1,4-Zyklohexadien und 1,3,5-Zyklohexatrien sind in Fig. 1 zusammengestellt. Hierzu und zu allen folgenden Wiedergaben der Schwingungsformen ist zu bemerken: Die Richtung der Bahnen

1) Vgl. Physik. Zeitschr. **36**, 162 und 423, 1935.
2) K. W. F. Kohlrausch, Physik. Zeitschr. **37**, 58, 1936.



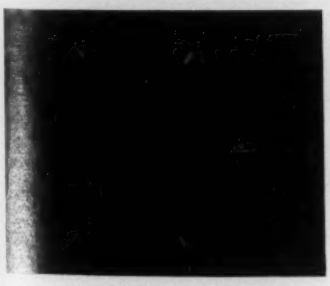
$\omega_{1,2}$

$\omega_{5,6}$

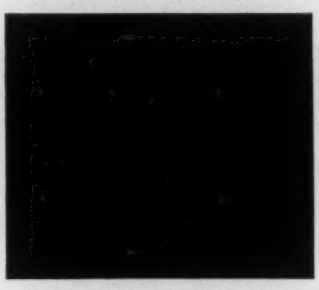


ω_3

$\omega_{7,8}$



ω_4



ω_9

Die Schwingungsformen des Benzolrings.

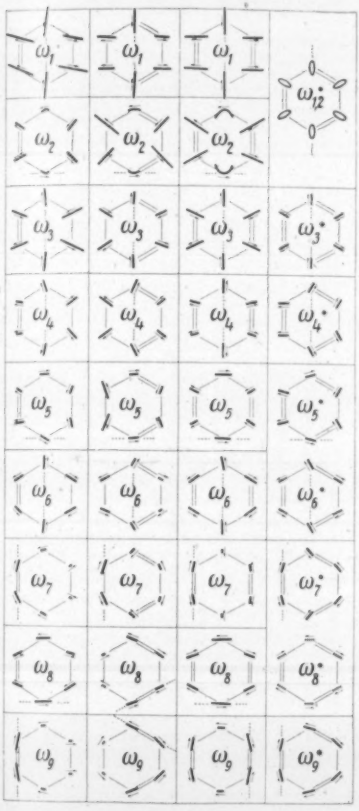


Fig. 1. Schwingungsformen des ebenen Zyklohexens, 1,3- und 1,4-Zyklohexadiens und 1,3,5-Zyklohexatriens.

wurde durch Nachzeichnen der vergrößert projizierten Filmaufnahmen festgestellt, die Amplituden wurden mit dem Meßmikroskop ausgemessen. Der größeren Deutlichkeit halber sind sie im Vergleich zu den Abmessungen des Rings sechsfach vergrößert eingetragen. Schwingungsformen, die nicht beobachtet werden konnten, sind in ihrer ungefähr zu erwartenden Form mit gestrichelten Amplituden angegeben, während die nur subjektiv beobachteten Formen durch ein Sternchen gekennzeichnet sind. Richtung und Angriffsstelle der Anregung wurden durch gestrichelte Linien angedeutet.

Die Fig. 1 zeigt, daß alle der erwarteten neun ebenen Formen beobachtet werden konnten und daß der Schwingungstypus fast unabhängig von Anzahl und Verteilung der Doppelbindungen ist. Weiter läßt sich feststellen, daß die bei 1,3,5-Zyklohexatrien gefundenen Formen mit den von Bossche-Manneback[1]) theoretisch ermittelten qualitativ übereinstimmen. Von den drei Entartungen konnte nur $\omega_{1,2}$ als solche beobachtet werden, während von $\omega_{5,6}$ die beiden Teilformen ω_5 und ω_6, von $\omega_{7,8}$ nur eine Teilform ω_7 auftraten. Murray-Deitz-Andrews[2]) konnten an einem 1,3,5-Zyklohexatrienmodell von den ebenen Formen nur ω_1, ω_3, ω_4, ω_5, ω_8 und ω_9 feststellen (bei diesen Autoren mit J, M_1, H, D, M_2 und P bezeichnet), wobei die Frequenz ω_3 den höchsten Wert aufwies (vgl. dazu § 5).

§ 3. Die Eigenfrequenzen dieser vier Modelle sind in Tabelle I eingetragen. Die Gleichungen zur Ermittlung der Frequenzen des ebenen Sechserrings mit dreizähliger Symmetrieachse haben Bossche-Manneback (l. c.) abgeleitet:

$$\left.\begin{aligned} n_3^2 + n_4^2 &= \frac{2}{m}(f+F) & n_{7,8}^2 + n_{5,6}^2 + n_{1,2}^2 &= \frac{2}{m}(f+F) + \frac{9}{m}d \\ n_9^2 n_4^2 &= \frac{3}{m^2} fF & n_{7,8}^2 n_{5,6}^2 + \cdots &= \frac{15}{4m^2} fF + \frac{27}{2m^2}(f+F)d + \frac{45}{4m^2} d^2 \\ n_3^2 &= \frac{12}{m} d & n_{7,8}^2 n_{5,6}^2 n_{1,2}^2 &= \frac{18}{m^3} fFd + \frac{9}{m^3}(f+F)d^2. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Nach diesen Gleichungen sind mit den Konstanten

$$f = 8{,}15 \cdot 10^6, \quad F = 15{,}31 \cdot 10^6, \quad d = 0{,}49 \cdot 10^6 \text{ Dyn/cm}, \quad m = 536 \text{ g}$$

die Werte der sechsten Zeile der Tabelle berechnet, während die erste Zeile für ein eben gedachtes Zyklohexan gerechnet wurde.

1) M. van den Bossche u. C. Manneback, Ann. de Bruxelles **54**, 230, 1934.
2) J. W. Murray, V. Deitz u. D. H. Andrews, Journ. Chem. Phys. **3**, 175, 1935.

Tabelle I.

Eigenfrequenzen von Zyklohexen, 1, 3- und 1, 4-Zyklohexadien und 1, 3, 5-Zyklohexatrien.

Modell		ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_6	ω_7	ω_8	ω_9
Zyklohexan	berechnet	572		938	1187	1492		1923		2058
Zyklohexen		550	560	980	1200	1550	1580	1960	1900	2550
1, 3-Zyklohexadien		570	560	980	1240	1540	1630	1940	2450	2550
1, 4-Zyklohexadien		560	620	970	1270	1720	1580	2500	1950	2000
1, 3, 5-Zyklohexatrien	beobachtet	560		1040	1340	1590	1670	2400	—	2550
	berechnet	613		998	1305	1609		2400		2488

Die Tabelle zeigt, daß sich die Abweichungen der Versuchswerte von den berechneten in den üblichen Grenzen halten. Aus Beobachtung und Rechnung geht hervor, daß, wie auch nach der Schwingungsform zu erwarten ist, ω_7, ω_8 und ω_9 verglichen mit den übrigen Frequenzen, wesentlich empfindlicher gegen Einführung von Doppelbindungen sind. Die Zunahme beträgt rund 25 Proz. gegen rund 10 Proz. bei ω_5 und ω_6, während die Deformationsschwingungen ω_1, ω_2, ω_3 annähernd konstant bleiben.

Der ausgeglichene Benzolring.

§ 4. Die Schwingungsformen eines ebenen sechseckigen Modells mit untereinander gleichen Federn und Massen sind in Fig. 2 abgebildet (vgl. auch die beigegebene Tafel). Zur besseren Vergleichbarkeit mit den Verhältnissen im Molekül wurden die Federn dieses Modells so abgeändert, daß ihre Streckkraft das Mittel der früheren Einfach- und Doppelfedern bildet und das Verhältnis zwischen Biegungs- und Streckkraft ungefähr 1:10 ist. Bei diesem Modell mit der Symmetrie D_{6h} erwartet die Theorie drei entartete und drei nicht entartete ebene Schwingungsformen; von den letzteren sind zwei (ω_3, ω_9) antisymmetrisch und eine (ω_4) symmetrisch zur sechszähligen Symmetrieachse.

Fig. 2 zeigt, daß die nicht entarteten Formen ganz der Erwartung entsprechen, während bei den Entartungen nicht nur diese selbst, sondern auch einige ihrer Teilformen auftraten. Die eingetragenen nicht beobachteten Teilformen ω_2 und ω_8 sollen nur ein beiläufiges Bild der zu erwartenden Formen geben. Murray-Deitz-Andrews finden am ausgeglichenen Modell ohne Wasserstoffmassen von den ebenen Formen nur ω_1, ω_4, ω_6, ω_7 und ω_9 (I, H, E_2, O und P). Entartungen überhaupt nicht.

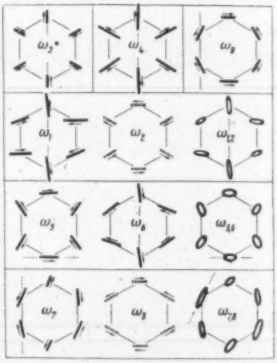


Fig. 2. Die Schwingungsformen des ausgeglichenen Benzolmodells.

§ 5. Die Eigenfrequenzen des ausgeglichenen Benzolrings wurden nach Gleichung (1) mit $f = F = 12{,}9 \cdot 10^6$, $d = 1{,}004 \cdot 10^6$ Dyn/cm, $m = 1112$ g berechnet und sind in Spalte 1 der Tabelle II den beobachteten Werten (Spalte 2) gegenübergestellt.

Tabelle II.

Frequenzen des Benzolrings.

	Ausgeglichener Ring		$m' =$						
	berechn.	beobacht.	1,13 m	1,19 m	1,25 m	1,31 m	1,37 m	1,42 m	1,48 m
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ω_1	600	740	740	740	740	740	730	720	710
ω_2			740	740	740	740	740	750	750
ω_3	994	2060	—	—	—	—	—	—	—
ω_4	1028	1010	1010	1000	1000	990	990	980	980
ω_5	1309	1260	1230	1210	1190	1170	1150	1130	1110
ω_6			1260	1260	1260	1250	1250	1250	1240
ω_7	1703	1700	1700	1700	1700	1700	1700	1690	1680
ω_8			1650	1620	1590	1570	1550	1530	1510
ω_9	1783	1800	1800	1790	1790	1780	1780	1770	1770

Die Übereinstimmung ist befriedigend bis auf ω_3. Da diese Frequenz nach Fig. 2 genau die Form der Deformationsschwingung besitzt, die auch bei den Modellen des § 2 bei ungefähr 1000/min beobachtet wurde, ist wohl anzunehmen, daß zwar der Oberton $2\omega_3$, nicht aber der Grundton beobachtbar war. Eine Erklärung für dieses Nichtauftreten des Grundtons, das sich bei allen Derivaten wiederholt, kann nicht gegeben werden. Die amerikanischen Autoren haben bei Zyklohexatrien ω_3 ebenfalls als höchste Frequenz angegeben, also vermutlich auch den Oberton beobachtet.

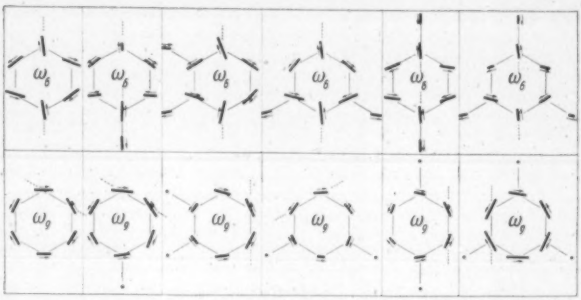


Fig. 3. Beispiele für die Erhaltung der Schwingungsformen des Benzolrings in den Derivaten.

Um den Einfluß einer Störung der Ringsymmetrie auf Form und Frequenz der Schwingungen zu untersuchen, wurde eine der Ringmassen durch Zusatzgewichte allmählich vergrößert. Die Vergrößerung von m auf $m' = 1{,}13\,m$ würde etwa dem Übergang Benzol—Pyridin entsprechen. Die für $m' = 1{,}13\,m$ bis $1{,}48\,m$ beobachteten Modellfrequenzen sind gleichfalls in Tabelle II eingetragen. Die geschlungene Klammer gibt an, von wo ab auch die Aufspaltung der Schwingungsform zu beobachten war. Es ergibt sich, daß von den aufgespaltenen Entartungen jeweils eine Teilfrequenz ($\omega_2, \omega_6, \omega_7$) nahezu konstant bleibt, während die andere ($\omega_1, \omega_5, \omega_8$) abnimmt.

Der substituierte ausgeglichene Benzolring.

§ 6. Allgemeines über die Schwingungsformen bei Substitution. Die Schwingungsformen für Mono- und Diderivate C_6X und C_6X_2 wurden schon in der zitierten Arbeit von Kohlrausch schematisch zusammengestellt. Daher unterbleibt hier mit Hinweis auf Fig. 6 dieser Arbeit eine neuerliche Wiedergabe. Die bei diesen Modellen auftretenden Schwingungsformen lassen sich zum Teil auf die neun Stammformen des nicht substituierten Rings zurückführen, was in Fig. 3 für zwei solcher Stammformen gezeigt wird. Dabei kommt es vor, daß, wie bei ω_9 in der Figur, die Substituenten an der zur C-X-Bindung senkrechten Bewegung der Ringmassen überhaupt nicht teilnehmen.

Zum andern Teil treten bei Substitution neue Schwingungsformen auf, und zwar für jede neue Bindung je eine Deformationsschwingung (ω_{10}, ω_{12}, ω_{14} für ein-, zwei-, dreifache Substitution) und je eine Valenzschwingung $\omega_{11}, \omega_{13}, \omega_{15}$). Beispiele hierfür gibt die Fig. 4. Auch bei diesen Formen bleibt ein z. B. bei Monosubstitution neu auftretender Schwingungstyp im Verlauf weiterer Substitutionen im allgemeinen erhalten, so daß die Beibehaltung der gleichen Bezifferung der ω einigermaßen gerechtfertigt ist. So kommt der Frequenz ω_{10} eine Form zu, bei der sich der

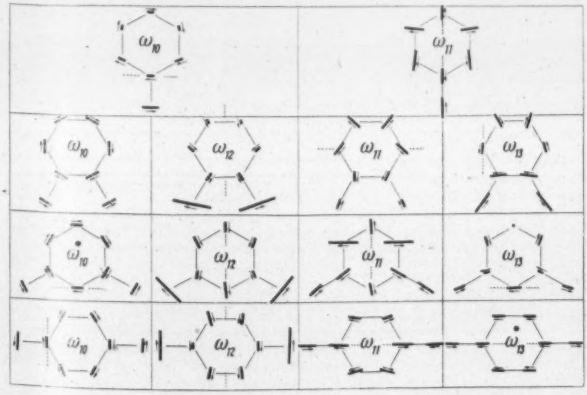


Fig. 4. Die bei Mono- und Diderivaten neu auftretenden Schwingungsformen.

Ring als Ganzes dreht, während die Außenmassen sich im Gegensinn dazu normal zu ihrer Bindung bewegen; ω_{12} gleicht der Deformationsschwingung eines Dreimassensystems, bei dem der Ring die Mittelmasse darstellt. Der Valenzschwingung ω_4 des Benzolrings entsprechen bei Substitution zwei Formen, denen die gleichartige Beanspruchung der Ringfedern gemeinsam ist, während die Federn der Außenmassen einmal im Gleichtakt mit den Ringfedern (ω_4), das andre Mal im Gegentakt zu ihnen arbeiten (ω_{11}).

§ 7. Die Eigenfrequenzen bei einfacher Substitution. Tabelle III gibt die Frequenzen dreier einfach besetzter Ringmodelle wieder, bei denen der Substituent X das Gewicht $m_1 = 1095$ (ungefähr gleich einer Ringmasse), $m_2 = 2205$ und $m_3 = 4280$ g hatte. Die Federn für die C-X-Bindung hatten $8{,}87 \cdot 10^6$ Dyn/cm Streckkraft.

Tabelle III.

Eigenfrequenzen der einfach substituierten Ringmodelle.

Substituent	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_6	ω_7	ω_8	ω_9	ω_{10}	ω_{11}
m_1	630	770	2100	920	1290	1360	1690	1660	1780	520	1100
m_2	550	760	2090	860	1380	1360	1720	1890	1780	430	1080
m_3	450	750	2090	830	1390	1340	1710	1860	1780	360	1070

Die Tabelle zeigt, daß keine der erwarteten Frequenzen fehlt. Bei ω_1, ω_2, ω_4, ω_6, ω_{10} und ω_{11} ist eine dem Schwererwerden der Außenmassen entsprechende Erniedrigung zu bemerken, wohingegen ω_3 und ω_9 konstant bleiben; bei ihnen ist auch die C-X-Bindung unbeansprucht (vgl. die bei Kohlrausch gegebene Zusammenstellung der Formen). Merkwürdig und unerklärlich ist die Erhöhung der Frequenzen ω_5, ω_7 und ω_8, wenn der Substituent schwerer wird, um so merkwürdiger, als er bei diesen Schwingungen nicht oder fast nicht an der Bewegung teilnimmt.

Tabelle IV.

Eigenfrequenzen der Benzylmodelle.

Kette	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_6	ω_7	ω_8	ω_9	ω_{10}	ω_{11}	ω'_{12}	ω'_{13}
$m_1 + m_1$	760	780	—	930	1250	1360	1720	1740	1780	360	1110	520	—
$m_1 + m_2$	660	760	—	830	1210	1360	1720	1870	1780	310	1040	470	—
$m_1 + m_3$	510	770	—	790	1180	1360	1710	1870	1790	280	1010	430	—

Tabelle IV enthält die Frequenzen von Modellen, die dem Benzyltypus entsprechen ($C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot X$). An die Außenmasse eines einfach besetzten Rings wurde unter 120° die Masse m_1 bzw. m_2 oder m_3 mit einfacher Feder angesetzt. Die Schwingungsformen waren, abgesehen von ω_6, ω_7 und ω_9, bei denen die angehängte Kette in Ruhe blieb, infolge der Unsymmetrie des Modells ziemlich verzerrt; eine der neu auftretenden Valenzschwingungen ω'_{13}

Tabelle V.

Eigenfrequenzen der zweifach substituierten Ringmodelle.

Substituenten	ω_1			ω_2			ω_4			ω_5			ω_6			ω_7		
	o	m	p	o	m	p	o	m	p	o	m	p	o	m	p	o	m	p
m_3m_3	470	390	310	360	450	760	800	840	870	1400	1420	1520	1530	1460	1360	—	—	1720
m_2m_2	550	510	420	450	—	780	810	830	890	1420	1450	1580	1580	1470	1380	—	—	1730
m_1m_1	680	630	560	570	620	810	860	880	920	1440	1400	1350	1370	1370	1420	1680	1680	1740
m_1m_2	650	570	480	500	620	800	820	860	920	1440	1390	1460	1460	1480	1400	1710	1710	1720
m_1m_3	620	420	400	410	620	770	790	840	920	1420	1360	1430	1440	1460	1390	1710	1710	1720

Substituenten	ω_8			ω_9			ω_{10}			ω_{11}			ω_{12}			ω_{13}		
	o	m	p	o	m	p	o	m	p	o	m	p	o	m	p	o	m	p
m_3m_3	1890	1850	—	1790	1770	1780	—	370	380	1120	1120	1160	210	240	280	860	960	590
m_2m_2	1930	1860	—	1780	1780	1800	—	—	480	1160	1150	1200	300	340	360	920	1090	680
m_1m_1	1690	1690	1690	1780	1760	1780	—	—	610	1140	1170	1290	440	470	480	1040	1040	860
m_1m_2	1960	1920	1920	1780	1780	1760	—	—	560	1160	1180	1240	360	390	—	1070	990	780
m_1m_3	1920	1890	1900	1780	1760	1760	300	—	530	1150	1160	1220	—	330	—	1000	1000	730

konnte nicht beobachtet werden. ω_3 wurde nicht untersucht. Die Tabelle zeigt, daß sich die Frequenzen der Benzylmodelle gegenüber Änderungen in den Substituenten ähnlich wie die des monosubstituierten Ringes verhalten.

§ 8. Die Eigenfrequenzen bei zweifacher Substitution. Es wurden Modelle untersucht, bei denen in ortho-, meta- und para-Stellung sowohl symmetrisch ($m_1 m_1, m_2 m_2, m_3 m_3$) als auch unsymmetrisch ($m_1 m_2$, $m_1 m_3$) substituiert wurde. Wie bei den Monoderivaten blieben auch hier die neun Formen $\omega_1 \ldots \omega_9$ der Ringschwingungen erhalten, die Frequenzen der Schwingungen, bei denen die Außenmassen in Ruhe blieben, änderten ihre Höhe nicht; auch das merkwürdige Steigen der Frequenzen ω_5, ω_6, ω_7 und ω_8 wurde teilweise wieder festgestellt.

Tabelle V gibt die beobachteten Frequenzen wieder. Die Frequenz ω_3 ist weggelassen, sie wurde bei allen Modellen beobachtet und betrug im Mittel 2100 für ortho-, 2120 für meta- und 2130 für para-substituierte Modelle.

Die Theorie lehrt, daß sich das Gesamtpotential eines schwingenden Systems immer in Teilpotentiale zerlegen läßt, die zu den Frequenzen gleicher Symmetrieklasse gehören. Die para-Derivate haben nun eine so hohe Symmetrie, daß nur wenig Frequenzen zur gleichen Symmetrieklasse gehören; daher ist in diesem Fall ein Vergleich zwischen Beobachtung und Erwartung praktisch durchführbar. Nach Kohlrausch (l. c., Tabelle II) gehören vier ebene Formen ($\omega_1, \omega_4, \omega_7, \omega_{11}$) zum totalsymmetrischen Typus A und je drei Formen zum Typus B_2 ($\omega_2, \omega_6, \omega_{13}$), B_3 ($\omega_5, \omega_9, \omega_{12}$) und C_3 ($\omega_3, \omega_8, \omega_{10}$). Es treten also Säkulardeterminanten von höchstens viertem Grad auf. Mit Hilfe eines einem Valenzkraftsystem entsprechenden Potentialansatzes gelangt man zu den folgenden Frequenzgleichungen:

$$
\begin{aligned}
n_1^2 + n_4^2 + n_7^2 + n_{11}^2 &= \frac{f}{m}\cdot\alpha + \frac{3(F+D)}{M} + \frac{F+9D}{2M'} \\
n_1^2 n_4^2 + \cdots &= \frac{f}{m}\cdot\left[\frac{F+9D}{2M'} + \frac{3(F+D)}{M}\cdot\alpha\right] + \frac{F}{2M}\cdot\left[\frac{2(F+15D)}{M'} + \frac{3(F+D)}{M}\right] \\
n_1^2 n_4^2 n_7^2 + \cdots &= \frac{f}{m}\cdot\frac{2F}{M}\cdot\left[\frac{2(F+15D)}{M'} + \frac{3(F+D)}{M}\alpha\right] + \frac{12F^2D}{M^2M'} \\
n_1^2 n_4^2 n_7^2 n_{11}^2 &= \frac{f}{m}\cdot\frac{12F^2D}{M^2M'}
\end{aligned}
\qquad (2)
$$

$$
\begin{aligned}
n_5^2 + n_6^2 + n_{13}^2 &= \frac{f}{m}\cdot\alpha + \frac{F+9D}{M}\cdot\left(1 + \frac{M}{2M'}\right) \\
n_5^2 n_6^2 + \cdots &= \frac{f}{m}\cdot\frac{F+9D}{M}\cdot\left(\alpha + \frac{M}{2M'}\right) + \frac{F+D}{M}\cdot\frac{6D}{M}\cdot\left(1 + \frac{2M}{M'}\right) \\
n_5^2 n_6^2 n_{13}^2 &= \frac{f}{m}\cdot\frac{F+D}{M}\cdot\frac{6D}{M}\cdot\left(\alpha + \frac{2M}{M'}\right)
\end{aligned}
\qquad (3)
$$

$$
\begin{aligned}
n_3^2 + n_9^2 + n_{12}^2 &= \frac{d}{m}\cdot\beta + \frac{3F+D}{M}\cdot\left(1 + \frac{M}{2M'}\right) \\
n_3^2 n_9^2 + \cdots &= \frac{d}{m}\cdot\frac{3F+D}{M}\cdot\left(\beta + \frac{M}{2M'}\right) + \frac{3F}{2M}\cdot\frac{F+D}{M}\cdot\left(1 + \frac{2M}{M'}\right) \\
n_3^2 n_9^2 n_{12}^2 &= \frac{d}{m}\cdot\frac{3F}{2M}\cdot\frac{F+D}{M}\cdot\left(\beta + \frac{2M}{M'}\right)
\end{aligned}
\qquad (4)
$$

$$
\begin{aligned}
n_2^2 + n_8^2 + n_{10}^2 &= \frac{d}{m}\cdot\beta + \frac{F+7D}{M} + \frac{3F+D}{2M'} \\
n_2^2 n_8^2 + \cdots &= \frac{d}{m}\cdot\left[\frac{3F+D}{2M'} + \frac{F+7D}{M}\cdot\beta\right] + \frac{4F}{M}\cdot\frac{D}{M}\cdot\left(1 + \frac{2M}{M'}\right) \\
n_2^2 n_8^2 n_{10}^2 &= \frac{d}{m}\cdot\frac{4F}{M}\cdot\frac{D}{M}\cdot\left(\beta + \frac{2M}{M'}\right)
\end{aligned}
\qquad (5)
$$

$$\alpha = 1 + \frac{m}{M'}, \qquad \beta = 1 + \frac{4m}{M'}.$$

Zur Auswertung dieser Gleichungen [Gleichung (2) wurde graphisch aufgelöst] dienten folgende Konstanten:

Streckkraft der Ringbindung
$$F = 12{,}914 \cdot 10^6 \text{ Dyn/cm}$$
Deformationskraft der Ringbindung
$$D = 1{,}004 \cdot 10^6 \text{ Dyn/cm}$$
Streckkraft der Substituentenbindung
$$f = 8{,}870 \cdot 10^6 \text{ Dyn/cm}$$
Deformationskraft
$$d = 0{,}810 \cdot 10^6 \text{ Dyn/cm}$$
Ringmasse $M = 1112$ bzw. $M' = 1193$ g an den substituierten Stellen

Außenmasse $m = 1095$, 2205, 4280 g (variiert).

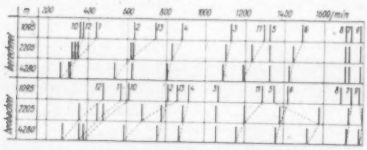


Fig. 5. Berechnete und beobachtete Frequenzen des para-substituierten Modells.

In Fig. 5 sind in der oberen Hälfte die berechneten, in der untern die beobachteten Spektren eingetragen. Der Vergleich zeigt, daß ω_6, ω_7 ω_8, ω_9 und ω_{11} innerhalb der üblichen Fehlergrenzen übereinstimmen; bei den andern Frequenzen ist, wenn auch die Absolutwerte in Rechnung und Beobachtung schon sehr auseinander gehen, doch der Gang bei Änderung der Außenmassen gleichartig. Nur ω_5 zeigt das schon erwähnte unverständliche Verhalten. Für ω_3 ist der halbe Wert der beobachteten Frequenz eingetragen.

§ 9. Die Schwingungsformen bei dreifacher Substitution. Die Beobachtung wird hier infolge der schon in der Einleitung geschilderten Schwierigkeiten recht unvollständig; bei keinem der untersuchten Modelle — Substitution in 1, 2, 3-, 1, 2, 4- und 1, 3, 5-Stellung mit gleichen und ungleichen Substituenten — konnten alle 15 zu erwartenden Schwingungsformen beobachtet werden. Die Frequenzen rücken auch schon so nahe zusammen, daß mit Überdeckungen zu rechnen ist. Von den beobachteten Formen, die häufig den Symmetriebedingungen nicht mehr entsprechen, seien daher nur die theoretisch interessanten entarteten Schwingungen des dreifach symmetrischen 1, 3, 5-Modells in Fig. 6 wiedergegeben, die überraschend klar auftraten. Es konnten jedoch nur die Frequenzen $\omega_{1,2}$, $\omega_{12,14}$ und $\omega_{13,15}$ entartet beobachtet werden, während die ebenfalls entartet zu erwartenden Frequenzen $\omega_{5,6}$ und $\omega_{7,8}$ in ihren Teilformen beobachtet wurden. Übrigens lassen die großen Amplituden der Außenmassen in den Bindungsrichtungen vermuten, daß der eigentlichen entarteten Deformationsschwingung $\omega_{1,2}$ die Valenzschwingung ω_4 überlagert ist, die ungefähr die gleiche Frequenz haben sollte (vgl. Fig. 6).

Fig. 6. Die entarteten Schwingungsformen des 1, 3, 5-substituierten Modells.

§ 10. Die Eigenfrequenzen bei dreifacher Substitution lassen sich, soweit sie nicht entartete Typen betreffen und in Säkulargleichungen von nur 3. oder 2. Grad vereinigt sind, wieder rechnerisch behandeln. Für das dreifach symmetrische 1, 3, 5-Modell ergaben sich die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} n_3^2 + n_4^2 + n_{11}^2 &= \frac{f}{m}\cdot\alpha + \frac{F + 12D}{2M}\cdot\left(1 + \frac{M}{M'}\right) \\ n_3^2 n_4^2 + \cdots &= \frac{f}{m}\cdot\frac{F + 12D}{2M}\cdot\left(\frac{M}{M'} + \alpha\right) + \frac{12FD}{MM'} \\ n_3^2 n_4^2 n_{11}^2 &= \frac{f}{m}\cdot\frac{12FD}{MM'} \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

$$\left.\begin{aligned} n_9^2 + n_{10}^2 &= \frac{d}{m}\cdot\beta + \frac{3F}{2M}\cdot\left(1 + \frac{M}{M'}\right) \\ n_9^2 n_{10}^2 &= \frac{d}{m}\cdot\frac{3F}{2M}\left(\frac{M}{M'} + \beta\right). \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Tabelle VI.

Eigenfrequenzen der dreifach substituierten Modelle.

	Substituenten		ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_6	ω_7	ω_8	ω_9	ω_{10}	ω_{11}	ω_{12}	ω_{14}	ω_{13}	ω_{15}
1,3,5-substituiert	$m_2m_3m_3$	berechn.		—	1010	324	—	—	—		1788	374	1311	—		—	
		beob.		—	2130	430?	1430	1480	—		1790	—	1130	230	—	960	
	$m_2m_2m_2$	berechn.		—	1011	451	—	—	—		1788	394	1340	—		—	
		beob.		—	2140	530?	1450	1530	—		1800	—	1160	320		980	
	$m_1m_1m_1$	berechn.		—	1011	589	—	—	—		1788	433	1423	—		—	
		beob.		660	2150	660?	1430	1460	1720	1660	1730	—	1220	470		1070	
	$m_1m_2m_3$		540	600	2160	640	1500	1440	1720	1920	1750	—	1210	370	470	1010	1030
	$m_1m_3m_3$		490	570	2120	630	1470	1410	1660	1850	1700	—	1200	310	390	990	1060
	$m_2m_1m_2$		—	560	2130	600	1440	1540	—	1850	1720	—	1180	330	490	920	1110
1,2,3-substituiert			560	660	2150	820	1460	1350	—	1670	1730	—	1290	460	—	860	1070
1,3,5-substituiert			610	—	2140	710	1400	1460	1710	1640	1750	—	1160	430	—	1010	1020

Zur Auswertung wurden die bei den Gleichungen (2—5) angegebenen Konstanten verwendet.

In Tabelle VI sind alle bei dreifach besetzten Modellen beobachteten sowie die nach Gleichung (6) und (7) berechneten Frequenzen zusammengestellt. Man sieht, daß die Beobachtungen an diesen Modellen nicht nur unvollständig, sondern auch in quantitativer Hinsicht anscheinend schon sehr gestört sind. Man erhält nicht viel mehr als allgemeine Anhaltspunkte über das ungefähre Aussehen des Spektrums und seine Abhängigkeit von Stellung und Gewicht der Substituenten.

§ 11. Zusammenfassung. Es werden die Eigenfrequenzen und Schwingungsformen der mechanischen Modelle von ungesättigten und von ausgeglichenen zyklischen Molekülen mit sechs C-Atomen (Beispiel: Zyklohexen, -hexadien, -hexatrien und Benzol) sowie von Abkömmlingen des Benzols (Mono-, Di- und Triderivate) untersucht. Die Ergebnisse der Beobachtung stimmen qualitativ und quantitativ mit den Erwartungen der Theorie überein, werden jedoch bei zunehmender Zahl der Massen unvollständig und unsicher. Der Grund hierfür wird in der für große, stark verzweigte Modelle nicht hinreichenden Anregungsart vermutet. Bezüglich der Verwertung der Ergebnisse aus den Modellversuchen bei der Deutung der Benzolspektren sei auf eine umfassende Arbeit von K. W. F. Kohlrausch verwiesen.

Graz, physikalisches Institut der technischen und montanistischen Hochschule Graz-Leoben.

(Eingegangen 24. Februar 1936.)

Erzeugung weißer Kristalldiagramme in Quenstedtscher Linearprojektion mittels Gammastrahleninterferenzen.

Von H. Seemann.

Mit Tafel II.

Die kürzlich veröffentlichten Röntgen-Auslöschungsdiagramme[1]) von organischen Einkristallen ließen es notwendig erscheinen, auch die alten Rutherfordschen Radiumdiagramme[2]) von Steinsalz zu wiederholen und weiter zu untersuchen.

Es soll hier nur über die Versuche berichtet werden, die — im Gegensatz zu der Rutherfordschen Aufnahmetechnik — ohne Magnetfeld und ohne jeden metallhaltigen Körper in der Nähe, dafür aber mit den neuesten Röntgenfilmen mit zwei dicken Verstärkungsfolien ausgeführt wurden.

Trotz der ungehemmten Auswirkung der primären Beta-Strahlen, die lediglich von der 80 · 80 mm großen Steinsalzplatte aufgefangen wurden, gelang es mit einem handelsüblichen Radiumsulfatstückchen von etwa 1 · 0,5 · 0,3 mm Größe und 0,5 mg *Ra*-Elementgehalt eine wesentlich deutlichere Aufnahme zu erzielen, als sie in der Rutherfordschen Originalarbeit wiedergegeben ist, allerdings nur nach zweimaligem Umkopieren, statt wie dort nach einmaligem Kopieren und nur bei gleichem Abstand des Präparates einerseits und des Filmes

1) H. Seemann, Zeitschr. f. techn. Phys. **16**, 443—447, 1935; Physik. Zeitschr. **36**, 837—843, 1935.

2) E. Rutherford und E. N. da Andrade, Phil. Mag. **27**, 854, 1914; **28**, 263, 1914.

andererseits von der 5—50 mm dicken Steinsalzplatte. Von den drei Aufnahmen der Rutherfordschen Tafel entspricht die Fig. 3 dieser Anordnung, läßt aber nur eine Reflexlinie von (001) erkennen. Die Reflexe von (010), (011) und (01$\bar{1}$) fehlen und werden auch im Text nicht ausdrücklich erwähnt. Dagegen sind die Interferenzschwächungslinien E_1 und E_2, deren Zustandekommen auf der vorliegenden Fig. 2 ersichtlich ist, auf der Rutherfordschen Tafel deutlicher als in der vorliegenden Fig. 1.

In letzterem Diagramm fehlen die Schwächungslinien der Flächen (010), (011) und (01$\bar{1}$) ebenfalls. Diese sind aber in den Diagrammen Rutherfords, die bei stark ungleichem Abstand Strahlenquelle-Kristall und Film-Kristall aufgenommen wurden, sehr deutlich erschienen.

Diese auffallenden Unterschiede sind nur zum Teil der Abwesenheit des Magnetfeldes im vorliegenden Versuch und der Verwendung von Verstärkungsschirmen zuzuschreiben. Auch die hier bevorzugte größere Dicke der Steinsalzplatte ist nicht entscheidend, im Gegenteil, sie

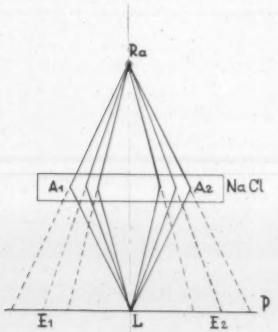


Fig. 2.

Achromatische Fokussierung der (ausgezogenen) Reflexstrahlengruppen Ra—A_1—L und Ra—A_2—L an zugehörigen, parallel RaL laufenden Netzebenen. Spektrale Trennung der durch Interferenz geschwächten Primärstrahlengruppen A_1—E_1 und A_2—E_2, die als helle Linien auf dem durch nichtinterferierende Primärstrahlen gleichmäßig geschwärzten Felde erscheinen.

müßte verstärkend auf die Kontraste der Schwächungslinien wirken. Der Hauptgrund ist vielmehr die von den genannten Verfassern nicht hervorgehobene Verschiedenheit des spektralen Charakters der Aufnahmen bei gleichem Abstand und bei ungleichem Abstand des Kristalls vom Präparat einerseits und vom Film andererseits.

Wie die vorliegende Fig. 2 zeigt, sind die Reflexlinien bei gleichem Abstand der Strahlenquelle und des Films vom Kristall die geometrischen Orte aller Spektrallinien jeder Wellenlänge und jeder Ordnung an ein und derselben Strukturfläche. Es sind bei gemischter Primärstrahlung also „weiße" Linien, die durch vollkommene Spiegelbildfokussierung unter allen vorkommenden Reflexwinkeln entstehen.

Ganz anders die Interferenzschwächungslinien. Diese haben gewöhnlichen spektralen Charakter. Nur mit ihrer Hilfe kann man aus dem Abstand der Schwächungslinien von der Reflexlinie die Wellenlänge feststellen, die in Übereinstimmung mit der Rutherfordschen Messung etwa 165 XE beträgt, also der K_α-Strahlung von Blei entspricht.

Diese *Ra*-Strahlung ist die stärkste in dem in Frage kommenden Gebiet[1]). Die weniger starke bei 140 und 144 XE, die vom *RaB* selbst emittiert wird, liegt der *K*-Absorptionsbandkante des Wolframs im Verstärkungsschirm schon nicht mehr so nahe wie die erstgenannte und wirkt daher auch aus diesem Grunde noch schwächer als erstere, so daß man ihre spektral getrennt auftretenden Schwächungslinien nicht nachweisen kann. Bei der achromatischen Fokussierung der Reflexlinien andererseits wirkt sie aber zweifelsohne merklich mit, und das ist der Hauptgrund dafür, daß die Reflexlinien bei gleichem Abstand des Kristalls von dem *Ra*-Präparat und dem Film so außerordentlich viel deutlicher erscheinen als die Schwächungslinien.

Die härtesten Gamma-Strahlen bleiben dank ihrer äußerst geringen Absorbierbarkeit in der Verstärkungsfolie praktisch wohl überhaupt unwirksam, außer durch ihre störende Streustrahlung. Aus diesem Grunde werden die Diagramme auch durch keine Filterung, sei es dicht am Strahler, am Kristall oder vor dem Film, verbessert, im Gegensatz zu der Verwendung von Gammastrahlen für Durchleuchtungsaufnahmen von dickem Material[2]).

Die Schärfe der Linie *L* hängt nicht nur von der Breite des Präparates ab, sondern auch von der Dicke der *NaCl*-Platte. Da die Glanzwinkel aber sehr klein sind, gibt auch eine zentimeterdicke Kristallplatte scharfe Linien. Die Schärfe ist praktisch mehr von der Wachstumsgüte abhängig.

---

1) M. Frilley, C. R. **186**, 425—427, 1928.

2) F. Luft, Ergebnisse der techn. Röntgenkunde, Bd. III. 1933. Leipzig; R. Berthold, ebenda Bd. V. 1935.

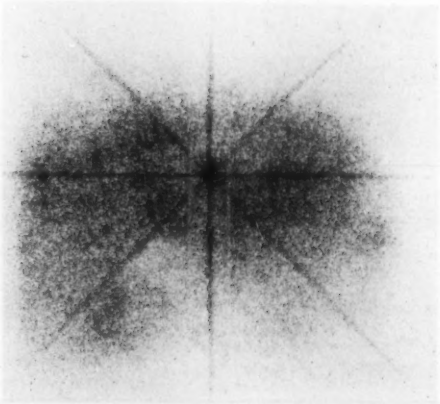


Fig. 1.

Achromatisches Gammadiagramm von Steinsalz: Linearprojektion der am stärksten besetzten Netzebenen einer Hauptzone (vgl. Fig. 2). Apparatur: Photographischer Kopierrahmen mit Röntgenfilm und zwei Verstärkungsfolien, 6 cm entfernt parallel dem Film eine 5–20 mm dicke Steinsalzplatte und weitere 6 cm entfernt im Mittellot des Diagramms ein Körnchen Radiumsulfat im Glasröhrchen. Exposition bei 1 mg *Ra*-Gehalt 1 Stunde.

Der Strahlengang der Fig. 2 besitzt die gekennzeichneten Eigenschaften nicht nur innerhalb der Zeichenebene, sondern ebenso genau auch in den Lagen, in denen die Strahlengruppe RaE_1 um den gleichen Winkel gegen die Vertikale RaL geneigt wird wie RaE_2, sofern der Fokussierungspunkt L dabei in eine durch Ra laufende Netzebene fällt, die einer genügend dicht besetzten Strukturfläche angehört. Es muß also, geometrisch gesprochen, die Gleichseitigkeit des ebenen Strahlenrhombus RaA_1LA_2 erhalten bleiben. So kommt es, daß ein völlig scharfes Diagramm von beliebig großem Öffnungswinkel der von Ra ausgehenden Strahlen entsteht, jedoch mit Auswahl derjenigen Strukturflächen, die durch die Vertikale RaL hindurchlaufen.

Infolge der endlichen Dicke der Kristallplatte und der Kleinheit der Glanzwinkel bleibt die Bedingung der Gleichseitigkeit des Strahlenrhombus auch dann noch weitgehend erhalten, wenn RaL innerhalb der Zeichenebene um kleinere Winkel aus der Vertikalen herausgedreht wird. Da aber die nächste stark reflektierende Strukturfläche erst die (110)-Fläche ist, die 45° gegen RaL geneigt ist, so gelang es nicht, deren Reflex auf dem Diagramm sichtbar zu machen. Der Strahlenrhombus ist bei 45° Neigung schon zu stark ungleichseitig. Vgl. die Abb. 6 der zitierten Arbeiten des Verfassers.

Vom kristallographischen Standpunkt aus ist das Diagramm insofern interessant, als es unmittelbar eine Quenstedtsche Linearprojektion des Gitters ist. Seine Unvollständigkeit ist lediglich durch die im vorliegenden Falle beabsichtigte Überlagerung mit der gesamten Primärstrahlung bedingt. Bei Abblenden der direkten Strahlung läßt sich die ganze Flächenzone RaL gut wiedergeben.

Die Expositionszeit der Aufnahme Fig. 1 mit einem 1-mg-*Ra*-Element beträgt bei 10—12 cm Abstand Präparat — photographischem Film und dickem Verstärkungsschirm auf beiden Seiten des Filmes 1 Stunde. Weitwinkeldiagramme mit Abblendung der Primärstrahlen erfordern kürzere Expositionen.

Das Radiumsulfat war in ein dünnwandiges Glasröhrchen von etwa $^3/_4$ mm Lichtweite luftdicht eingeschlossen.

Die Ausführung der Arbeit ist der Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft, insbesondere Herrn Geheimrat L. Aschoff zu danken.

Freiburg i. Br.

(Eingegangen 28. März 1936.)

Zur Bestimmung der Elektronengeschwindigkeit mittels Sondenmessungen.

Von Wollrath Denecke und Ernst Lübcke[1]).

Zur Bestimmung der Elektronengeschwindigkeit in der Gasentladung hat man insbesondere in der Niederdruckentladung vielfach Langmuir-Sonden benutzt. Bei den Messungen bestimmt man den Sondenstrom in Abhängigkeit von der angelegten Spannung. Bei einem Raumpotential V_R und einem Sondenpotential V_S folgt der Sondenstrom i dem Gesetz:

$$i = A \cdot j e^{-\frac{\varepsilon(V_R - V_S)}{kT_-}},$$

wo A die Sondenoberfläche, j die Stromdichte, k die Boltzmannkonstante und T_- die Elektronentemperatur in °K ist. Diese Geschwindigkeit der Elektronen, die genau wie eine Temperaturbewegung statistisch regellos gerichtet ist, kann man unter der Annahme, daß die Geschwindigkeitsverteilung einer solchen nach Maxwell entspricht, auch in Volt ausdrücken und erhält dann $\overline{V} = \frac{T_-}{7733}$. In der positiven Säule einer Quecksilberdampf-Niederdruckentladung ($p < 10^{-2}$ mm) liegt $\overline{V}$ in der Größenordnung von 1—4 Volt. Aus dem zur Sonde fließenden Elektronenstrom läßt sich die Temperatur T_- am einfachsten als die Neigung der halblogarithmischen Charakteristik

$$\ln i = K - \frac{\varepsilon V_S}{kT_-}$$

als

$$\frac{d \ln i}{dV_S} = \frac{\varepsilon}{kT_-} = \frac{11600}{T_-}$$

bestimmen. Nach der Theorie soll diese halblogarithmische Charakteristik eine Gerade sein, die bei Erreichung des Raumpotentials V_R in eine Horizontale einbiegt[2]). Die Messungen zeigten auch meist diesen theoretisch geforderten, geradlinigen Verlauf der Sondencharakteristik. Es ist jedoch mehrfach über konvex und konkav zur Abszisse gekrümmte Charakteristiken berichtet[3]). Während die konkaven

1) Im Auszug vorgetragen auf der Tagung des Gaus Niedersachsen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Hamburg am 9. Februar 1936.

2) Vgl. hierzu R. Seeliger, Einführung in die Physik der Gasentladungen, S. 89ff und 269ff., Leipzig 1934; A. v. Engel und M. Steenbeck, Elektrische Gasentladungen, Bd. II, S. 25ff., Berlin 1934.

3) J. Langmuir, Phys. Rev. **26**, 585, 1925; R. Seeliger und R. Hirchert, Ann. d. Phys. **11**, 817, 1931; M. J. Druyvesteyn, Zeitschr. f. Phys. **64**, 781, 1930; J. Kömmnick, Ann. d. Phys. **15**, 273, 1932.

Kurven durch Abweichungen von der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung erklärt werden können, sollen die konvexen Kurven durch Überlagerung von zwei oder mehreren Elektronengruppen verschiedener Geschwindigkeiten entstanden sein. Da muß man die Fragen aufwerfen: weshalb bestehen zwei oder mehrere Geschwindigkeiten? Kann nicht eine Geschwindigkeit durch Meßfehler vorgetäuscht sein? Denn bei der intensiven Wechselwirkung der Elektronenfelder infolge der Mikrofelder[1]) fällt es schwer, innerhalb eines beschränkten Raumes das Auftreten zweier getrennter, aber ausgeprägter Elektronengeschwindigkeiten zu erklären.

Zur Klärung dieser Fragen haben wir in der positiven Säule einer Quecksilber-Niederdruckentladung sehr sorgfältige Messungen mit Sonden durchgeführt, deren Länge und Lage in der Entladung bei verschiedenen Durchmessern während des Betriebes geändert werden konnte. Um die übrigen elektrischen und Entladungsbedingungen nicht zu ändern, brannte der Lichtbogen gleichzeitig zu zwei Anoden, so daß auch bei veränderter Stromstärke die Kathodenemission konstant gehalten wurde. Über die Meßvorrichtung und weitere Ergebnisse wird der eine von uns (D.) an anderer Stelle ausführlich berichten.

Ist die Sonde z. B. ein *Wo*-Draht von 0,8 mm Durchmesser und ragt er z. B. 5 mm aus der Glaskapillaren als Sondenträger heraus, dann erhält man in der Mitte der Entladungsbahn eine geknickte Charakteristik, in der Nähe der Wand aber eine gerade Charakteristik, die uns aber nur die höhere Elektronengeschwindigkeit liefert. Dies deutet darauf hin, daß durch den Einfluß der Ladungen auf der Gefäßwand eine Einwirkung auf das die Sonde umgebende Plasma erfolgt, derart, daß Elektronen niederer Geschwindigkeit in Wandnähe nicht mehr zum Sondenstrom beitragen können. Fig. 1 zeigt den Verlauf des Sondenstromes derselben Sonde in der Mitte der Entladung $a = 26$ mm und in der Nähe der Wand $a = 6{,}5$ mm. Aus diesem Verhalten muß man schließen, daß die „Störschicht" an der Wand eine Stärke von mehreren Millimetern haben muß. Auf diese „Störschicht" werden wir noch ausführlicher eingehen. Macht sich die Störschicht in der Wandnähe bemerkbar, dann muß die Störschicht auch um den Sondenträger sich ausbilden und muß also auch den Sondenstrom in der Mitte der Entladungsbahn beeinflussen. Mit der etwa 8 mm langen Sonde erhielten wir in der Mitte der Entladungsbahn eine geknickte Charakteristik. Wird die Sondenlänge verkürzt, dann muß sich auch hier die Störschicht bemerkbar machen, so daß von einer bestimmten Länge ab der Knick verschwindet und nur noch eine Elektronengeschwindigkeit

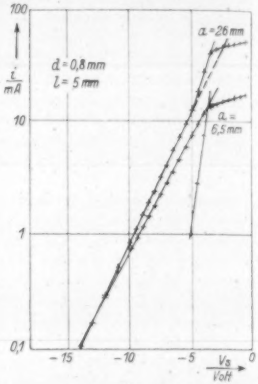


Fig. 1.

gemessen wird, und zwar nur die höhere der beiden. Nimmt man eine kurze Sonde z. B. von 1 mm Länge, 0,2 mm Durchmesser und schiebt sie quer durch die Entladungsbahn, dann wird von der Mitte bis zur Wand immer nur eine Elektronengeschwindigkeit gemessen, die innerhalb der Entladungsbahn nur langsam größer wird und in der Wandnähe stärker ansteigt.

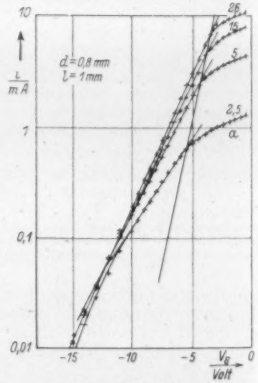


Fig. 2.

Fig. 2 zeigt derartige Charakteristiken, wobei die angeschriebenen Zahlen den Abstand der Sondenspitze von der Gefäßwand außen in mm

1) D. Gabor, Zeitschr. f. techn. Phys. **13**, 560, 1932; Physik. Zeitschr. **34**, 38, 1933.

angeben. Man erhält hier immer Geschwindigkeiten, welche der höheren bei der geknickten Charakteristik der längeren Sonde entsprechen.

Nach der Boltzmannschen Beziehung stehen die Elektronenkonzentrationen n_1 und n_2 an zwei Raumstellen 1 und 2, deren potentielle Energie sich um den Betrag εV unterscheiden, im Verhältnis von $e^{-\varepsilon V/kT_-}$. Da die mittlere Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen an zwei Raumstellen mit verschiedener potentieller Energie unverändert bleibt, so verhalten sich an zwei solchen Stellen die Stromdichten wie die Elektronenkonzentrationen. Die Stromdichte j_- auf der Sonde wird dann an einer Stelle, deren potentielle Energie gegenüber dem normalen Zustand um εV kleiner ist, betragen: $j_- = j_0\, e^{\varepsilon V/kT_-}$, wobei dann T_- der mittleren ungerichteten Geschwindigkeit der Elektronen entspricht, die in dem Entladungsraum wirklich herrscht. Bei konstanter Sondenlänge ist die Stromdichte dem Strom direkt proportional. Verschieben wir also eine Sonde konstanter Länge quer zur Entladung, so kommt sie an Punkte verschiedener Raumpotentials und damit auch an Punkte mit verschiedener potentieller Energie. Wir müssen jetzt die an den Punkten der Raumpotentiale bestimmten Sondenströme einander zuordnen. Sie müssen der obigen Gleichung für die Stromdichten entsprechen. In der halblogarithmischen Charakteristik erhalten wir für die Sondenströme an den Raumpotentialen wieder eine Gerade, deren Neigung uns jetzt die wahre Geschwindigkeit der Elektronen angibt. Diese Kurve ist in die Fig. 2 eingezeichnet und liefert uns die niedere Geschwindigkeit. Auch die übrigen experimentellen Untersuchungen ergaben, daß man mit der kurzen Sonde durch Messen an verschiedenen Raumpotentialen immer die kleinere Geschwindigkeit erhält, welche bei Verwendung langer Sonden mit der niederen Geschwindigkeit oberhalb des Knickes der Charakteristik übereinstimmt.

Mißt man mit verschiedenen Sondenlängen, dann kann man vorgenannte einfache Konstruktion zur Bestimmung der wahren Geschwindigkeit der Elektronen nicht durchführen. Man muß dann halblogarithmische Charakteristiken für die Stromdichten in Abhängigkeit vom Raumpotential aufnehmen. Fig. 3 zeigt zwei derartige Kurven für zwei Sonden verschiedenen Durchmessers. Man erhält auch hier innerhalb der Meßfehler dieselbe niedrige Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen.

Aus diesen Betrachtungen und Messungen ergibt sich, daß man aus mehreren Sondenmessungen in einem beschränkten Raum der positiven Säule folgende Bestimmungsstücke gewinnen kann:

1. Die wahre Geschwindigkeitsverteilung.
2. Das wahre Raumpotential, weil der aus der i^2-V-Kurve für $i = 0$ bestimmte, angenäherte Wert für das Raumpotential noch um $T_{-}/11600$ verkleinert werden muß[1]). Damit ergibt sich dann auch
3. die wahre ungerichtete Elektronenstromdichte und
4. die Elektronenkonzentration.

Die Elektronenkonzentration ergibt sich aus der Stromdichte j in A/cm² zu $n = 4{,}03 \cdot 10^{13}\, j/T_-$ pro cm³. Da vielfach, wie z. B. von J. Kömmnick angegeben, bei der Berechnung immer die der höheren gefundenen Elektronengeschwindigkeit entsprechende Temperatur der Bestimmung der Konzentration zugrunde gelegt ist, erhält man für die Zahl der Elektronen einen Wert, der um etwa den Faktor 2 zu klein sein kann. Außerdem macht sich bei Benutzung kurzer Sonden noch die „Störschicht" um den Sondenträger derart bemerkbar, daß sie die Elektronen geringer Geschwindigkeit nicht entsprechend ihrer Zahl aufnimmt. Damit wird also auch die Elektronenkonzentration zu niedrig gefunden.

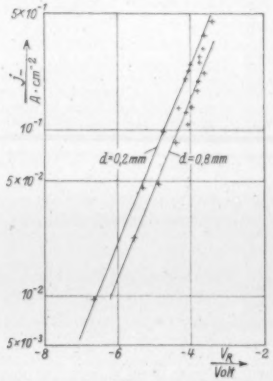


Fig. 3.

Dieser Wert ist nicht mit Sicherheit abzuschätzen, kann aber leicht den Faktor 2 erreichen. Damit ist der Hauptteil des Überschusses der positiven Ionen aufgeklärt, der auch in der *Hg*-Entladung festgestellt worden ist (vgl. J. Kömmnick). Der Rest erscheint nach den neuesten Veröffentlichungen durch negative

1) Vgl. J. Kömmnick und E. Lübcke, Physik. Zeitschr. **33**, 215, 1932.

Ionen erklärbar. Nachdem der eine von uns das Vorhandensein schwerer negativer Ladungsträger in der *Hg*-Entladung nachgewiesen hatte[1]), wurden von U. Stille[2]) diese Träger als Hg-H^--Ionen gedeutet, da er keine Hg^--Ionen nachweisen konnte. Nach den Betrachtungen W. Rogowskis[3]) über die Anlagerung von Elektronen und die Ionenbildung bei Gasen nach dem Massenwirkungsgesetz erscheint aber auch eine Ionenbildung für *Hg* nicht ohne weiteres ausgeschlossen zu sein. F. L. Arnot und I. C. Milligan[4]) finden die Bildung negativer *Hg*-Ionen durch Elektronenanlagerung bei niedrigen Elektronengeschwindigkeiten. Nach einer brieflichen Mitteilung von F. L. Arnot ergibt sich aus der Energieverteilungskurve der negativen Ionen, daß diese praktisch alle dort gebildet werden, wo die Elektronen nur einige Zehntel Volt Energie besitzen. Nach Untersuchungen von Massey und Smith kann man hieraus auf Hg^--Ionen schließen, weil diese bei kleinen Elektronenenergien von nahezu o V einen sehr großen Bildungsquerschnitt haben, die H^--Ionen dagegen nahezu o und erst bei etwa 8 V Energie ein Maximum durchlaufen.

1) E. Lübcke, Physik. Zeitschr. **33**, 890, 1932.
2) U. Stille, Ann. d. Phys. **17**, 635, 1933.
3) W. Rogowski, Zeitschr. f. techn. Phys. **98**, 399, 1935.
4) F. L. Arnot und J. C. Milligan, Nature **137**, 150, 1936.

Zusammenfassung.

Aus den Boltzmannschen Beziehungen über die Elektronenkonzentration ergeben sich für eine sehr kurze Sonde durch Messung an mehreren Raumpunkten oder mit verschiedener Sondenlänge Möglichkeiten, die wahre Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen aus der halblogarithmischen Charakteristik von Raumpotentialen und Sondenströmen zu gewinnen, wobei die gewöhnliche Sondencharakteristik diese Geschwindigkeitsverteilung nicht anzuzeigen braucht, sondern allgemein nur eine wesentlich höhere angibt. Bei langen Sonden entspricht bei einer geknickten Charakteristik die Geschwindigkeit oberhalb des Knickes der wahren. Die größere Geschwindigkeit wird durch eine Störschicht um Sondenhalter und Gefäßwand hereingebracht. Hierdurch wird auch die Elektronenkonzentration zu niedrig gemessen. Es bleibt jetzt nur noch ein geringer Überschuß positiver Ionen in der *Hg*-Entladung enthalten. Zu ihrer Kompensation ist nur eine kleinere Zahl schwerer negativer Ionen anzunehmen, die früher von Lübcke nachgewiesen und neuerdings von Arnot eingehend untersucht wurden.

Braunschweig, den 29. Februar 1936. Physikalisches Institut, Abteilung für technische Elektronik und Akustik.

(Eingegangen 9. März 1936.)

ZUSCHRIFTEN.

Vorschläge für eine rationelle Benennung der Elementarkorpuskeln.

Von P. Gruner.

Bei der Wichtigkeit, die heutzutage den neu entdeckten Elementarkorpuskeln zukommt, ist es ratsam, eine gewisse, einheitliche Bezeichnung derselben anzustreben. Diesem Streben möchten die nachfolgenden Vorschläge dienen[1]).

Seitdem wir wissen, daß es neben den bekannten Elektronen, die man von vornherein immer als negativ geladen voraussetzte, auch Körperchen gleicher Masse mit positiver Ladung gibt, ist eine bedauerliche Unklarheit in diesen Bezeichnungen eingetreten. Man spricht von einem positiven Elektron, von einem negativen Elektron, von einem Elektron kurzweg, ohne sich der darin liegenden Widersprüche bewußt zu werden. Hier kann nur geholfen werden, wenn man unter Elektron den Sammelnamen für Elementarkorpuskeln mit der Masse von der Größenordnung 10^{-27} g versteht. Das positive Elektron ist dann mit dem Namen „Positon" (von positiv) zu bezeichnen; das negative Elektron ebenso als „Negaton" (von negativ); das unnötige r in Positron kann ruhig weggelassen werden.

Ebenso ist für das ungeladene Elektron der klanglich gar nicht passende Namen Neutrino durch einen, den anderen besser sich anschmiegenden Namen, z. B. „Nulliton" (von der Ladung Null) zu ersetzen. Ob man dieses Nulliton als eine für sich existierende Elementarkorpuskel auffassen will oder, wie vorhin angenommen, als ein ungeladenes Elektron, hat mit der Bezeichnungsweise nichts zu tun. Auch wird man immer noch, wenn es sich als nötig erweisen sollte, positive und negative Nullitonen unterscheiden können, wobei natürlich dieses Vorzeichen nicht etwa auf eine elektrische Ladung hinweisen soll.

Diesen Elementarkorpuskeln mit der Ruhmasse $\sim 10^{-27}$ g stehen nun die Korpuskeln gegenüber, die als eigentlich materielle Korpuskeln aufzufassen sind, deren Ruhmasse von der Größenordnung 10^{-24} g ist. Es wäre wohl wünschbar, dieselben im Gegensatz zu den Elektronen unter dem Sammelnamen „Materionen" zu bezeichnen. Zu ihnen gehören das Neutron, das Proton, das Deuton, das Triton usw. Sollten je solche Materionen gefunden werden, die statt der positiven eine bzw. zwei oder drei negative Elementarladungen aufweisen, so würde ihnen rationellerweise die Silbe „Ne-" vorgesetzt, also Ne-Proton, Ne-Deuton usw.

1) Siehe Referat in Helv. Phys. Acta **8**, 326, 1935.

Die Bezeichnung des Photons schließt sich ohne weiteres unserer Bezeichnungsweise an und wird nicht mehr weiter erwähnt.

So lassen sich unsere Vorschläge folgendermaßen zusammenfassen:

Nulliton ..... Masse ~ 10^{-27} g, elektrische Elementarladung Null.

Elektron:

Positon ... Masse ~ 10^{-27} g, elektrische Elementarladung positiv;

Negaton ... Masse ~ 10^{-27} g, elektrische Elementarladung negativ.

Materion:

Proton ..... Masse ~ 10^{-24} g, elektrische Elementarladung positiv;

Neproton .. Masse ~ 10^{-24} g, elektrische Elementarladung negativ;

Neutron ... Masse ~ 10^{-24} g, elektrische Elementarladung Null.

Bern, Institut für theoretische Physik der Universität, März 1936.

(Eingegangen 13. März 1936.)

BESPRECHUNGEN.

H. Dänzer, Grundlagen der Quantenmechanik. Gr.-8°. XII u. 163 S. Mit 11 Fig. Dresden 1935. Theodor Steinkopff. Geh. RM 12.—, geb. RM 13.—.

Das Buch baut auf auf der Wellenmechanik (Schrödingergleichung und Operatorentheorie) und leitet die Matrizenmechanik aus ihr ab. In weiteren Abschnitten werden behandelt die Erweiterung der Schrödingergleichung für Elektronen in elektrischen Feldern, die unrelativistische Theorie von Lichtemission und -absorption, die Störungstheorie, die Wellenmechanik der Mehrelektronensysteme und die Diracsche Theorie. Anwendungen treten nur beschränkt auf. Von Keplerproblem, Rotator und Oszillator sind die Eigenfunktionen und die Energieeigenwerte, die zugehörigen Übergangswahrscheinlichkeiten und der Zeemaneffekt behandelt.

Das Buch zeichnet sich dadurch aus, daß klar unterschieden wird, was durch experimentelle Erfahrung bestimmter, was versuchsweiser mathematischer Ansatz und schließlich was mathematische Folgerung ist. Ebenso klar ist (von einigen wenigen Ausnahmestellen abgesehen) der logische Gang herausgearbeitet, der zu der Schrödingerschen und der Heisenbergschen Formulierung der Quantenmechanik führt. Für den Anfänger von Vorteil ist, daß das Buch von den im Laufe der Zeit für die Quantenmechanik wichtig gewordenen mathematischen Sonderdisziplinen nur die Matrizentheorie und auch diese nur ohne allzu viele Verwendung neuer Begriffsbildungen heranzieht. Gut ist, daß die für jeden Anfänger lästige Einführung neuer Einheiten vermieden ist, schade, daß nicht der Faktorenhäufung in vielen Gleichungen durch Einführung von $\hbar$ Abbruch getan worden ist. An dem engen Rahmen von 163 Seiten, in dem versucht wird, die gesamte Quantenmechanik darzustellen, etwas gescheitert ist die Theorie der Mehrelektronensysteme. Die Zusammenfassung gewisser Klassen von Eigenfunktionen unter Termsymbole ^1S usw. wird nur der verstehen, der ihren Sinn vorher schon kennt.

Das in der von R. E. L. Liesegang herausgegebenen Reihe wissenschaftlicher Forschungsberichte erschienene Buch ist vom Verfasser bestimmt worden vor allem für solche Leser, die für ihre Arbeit in Nachbarwissenschaften der theoretischen Physik nur als Hilfsmittel bedürfen, kann aber durchaus auch dem Physiker als Einführung in die Quantentheorie empfohlen werden.

B. Kockel.

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Herausgegeben von E. Abderhalden. Lfg. 441, Abt. V. Methoden zum Studium der Funktionen der einzelnen Organe des tierischen Organismus, Teil 10, Heft 4. Gr.-8°. 159 S. Mit 81 Abb. Berlin 1935. Urban & Schwarzenberg. RM 9.—.

Am Teil 10, Heft 4 der Abteilung 5 des Handbuches der biologischen Arbeitsmethoden ist für den Physiker von Interesse der Artikel von Marie Wreschner, Berlin, über Methoden zur Untersuchung der Wirkung von α- und β-Strahlen. Dieser Aufsatz gibt in knapper Form eine Übersicht über das ganze Gebiet der Radiumforschung. Er enthält eine Anzahl Anweisungen und Beschreibungen von Arbeitsmethoden, die sonst erst mühsam aus Zeitschriften zusammengesucht werden müssen. Dabei werden die biologischen Wirkungen der Strahlen nur kurz behandelt und durch entsprechende Literaturhinweise ergänzt. Auch auf die theoretischen Grundlagen wird nur kurz hingewiesen. Ausführlich dagegen werden die Wirkungen der α-, β- und γ-Strahlen, deren Streuung und Absorption, Geschwindigkeitsverteilung und Ionisierungsvermögen behandelt. Nach einer Übersicht über die als Strahlungsquellen geeigneten Elemente schließt sich eine Beschreibung der gebräuchlichen Präparate an, und vor allem wird der Herstellung aktiver Niederschläge ein breiter Raum gewidmet. In einem anderen Abschnitt werden die gebräuchlichen Maßsysteme für radioaktive Umwandlungen und deren Zusammenhang mit dem CGS-System dargestellt. Der wichtigste Abschnitt schildert uns die bekannten Meßinstrumente und empfindlichsten Nachweismethoden. Neben einer Anleitung zur Herstellung eines Goldblattelektroskops enthält dieser Abschnitt das Wichtigste über Fadenelektrometer, Emanationselektroskope, Wilsonsches Kippelektrometer, Hoffmannsches Duantenelektrometer, Geigersches Spitzenzähler und Zählrohr. Hier werden auch die jüngsten Nachweismethoden, wie beispielsweise ein von Greinacher angegebener Zähler für α-, β- und γ-Strahlen in Form eines Wasserstrahles, beschrieben. Da die Arbeit eine große Zahl von Literaturangaben enthält, ist es leicht möglich, Einzelheiten in den angeführten Zeitschriften nachzulesen. Der Aufsatz stellt für den Fernerstehenden eine gute Einführung dar und gibt auch dem Fachmann manche Hinweise und gute Fingerzeige.

W. Holzmüller.

B. Lange, Die Photoelemente und ihre Anwendung. I. Teil: Entwicklung und physikalische Eigenschaften. 8°. VI u. 132 S. Mit 100 Abb. Leipzig 1936. Johann Ambrosius Barth. RM 9.60.

Während über die Photozellen schon zahlreiche Monographien existieren, fehlte bisher eine zusammenfassende Darstellung der Eigenschaften der Photoelemente, deren technische und physikalische Bedeutung innerhalb des letzten halben Jahrzehntes dauernd im Ansteigen begriffen ist. Es ist sehr zu begrüßen, daß diese fühlbare Lücke nunmehr durch das Buch eines Autors ausgefüllt wird, der selbst an der neueren Entwicklung der Photoelemente hervorragenden Anteil genommen hat. Die Tatsache, daß unter der Einwirkung von Lichtstrahlen eine Photo-EMK. auftritt, die kein Thermoeffekt ist, war schon seit fast 100 Jahren bekannt (Becquerel 1839), wurde aber wenig beachtet, und erst seit der Wiederentdeckung des Effektes durch Lange und Schottky (1930) setzte gleichzeitig mit einer gründlichen theoretischen Durchforschung der Erscheinung die Entwicklung von technisch brauchbaren Photoelementen ein.

Die beiden ersten Kapitel des Buches bringen eine Übersicht über die Entdeckungsgeschichte der Photoelemente und über die verschiedenen theoretischen Ansätze zur Erklärung des Effektes. Nach Erörterung der Theorien von Schottky, Teichmann, Deaglio u. a. gelangt der Verfasser zu einer eigenen Theorie des Halbleiterphotoeffektes, deren wesentlicher Inhalt etwa der folgende ist: Belichtet man die Grenzschicht zwischen einem Halbleiter und einem Isolator, so werden an den in beiden Substanzen vorhandenen Gitterstörstellen Photoelektronen ausgelöst, wobei die Anzahl der in der Isolierschicht entstehenden Elektronen klein ist gegenüber der Zahl der Photoelektronen des Halbleiters, da im letzteren die Häufigkeit der photoelektrisch wirksamen Zentren eine wesentlich größere ist. In beiden Schichten ist demnach ein Unterschied in der Elektronenkonzentration vorhanden, entsprechend dem Unterschied der Anzahl der Gitterstörstellen, der mehr als sechs Zehnerpotenzen betragen kann. Die EMK. eines Photoelementes ergibt sich nun nach Lange analog wie bei galvanischen Konzentrationselementen aus dem Konzentrationsunterschied der Elektronen in der Isolier- und angrenzenden Halbleiterschicht und kann nach der Nernstschen Formel über Diffusionspotentiale berechnet werden. Mit Hilfe dieser Theorie gelingt es, die Erscheinungen des Becquerel-, Kristall- und Sperrschichtphotoeffektes einheitlich zu behandeln; die genannten Effekte werden nach Lange als „Halbleiterphotoeffekt" zusammengefaßt und die darauf beruhenden technischen Photozellen als Photoelemente bezeichnet.

Das die stärkere Hälfte des Buches ausfüllende Kapitel III behandelt sodann die physikalischen Eigenschaften der Photoelemente und gliedert sich in folgende Abschnitte: Die Zellencharakteristik – die Temperaturabhängigkeit des Photostromes und der Photospannung – die Empfindlichkeit im sichtbaren Spektralbereich – die Einwirkung von polarisiertem Licht – die Empfindlichkeit im Gebiet der Röntgenstrahlung – die Einwirkung von Kathodenstrahlen – die Grenzwellenlänge, ihre Temperaturabhängigkeit und Beziehung zum Atomgewicht – die Einwirkung eines Magnetfeldes – die kapazitiven Eigenschaften – die Frequenzabhängigkeit – Haltbarkeit und Ermüdung.

Ein 105 Zitate umfassendes Literaturverzeichnis samt einer Liste der einschlägigen Monographien und einem alphabetischen Sach- und Namensregister beschließt den vorliegenden ersten Teil des Werkes. Ein im Erscheinen begriffener zweiter Band bringt sodann die Anwendungen der Photoelemente. Die ausgezeichnete und gründliche Darstellung wird jedem, der sich mit dem Gebiete ernsthaft beschäftigt, ein unentbehrliches Hilfsmittel sein.

Hans Thirring.

NACHRICHTEN.

Hundertjahrfeier der Technischen Hochschule Darmstadt. Die Technische Hochschule Darmstadt begeht vom 27.–29. Mai d. J. die Feier ihres hundertjährigen Bestehens. Gleichzeitig mit dem Hochschulfest findet in Darmstadt die Hauptversammlung des Vereins Deutscher Ingenieure (VDI) anläßlich seines achzigjährigen Bestehens statt. Alle ehemaligen Studenten der Hochschule, ihre Freunde und Gönner sind zu diesem Feste eingeladen. Anmeldungen zur Teilnahme am Feste sind bei dem Jubiläumsausschuß der Technischen Hochschule Darmstadt vorzunehmen.

Ernannt: der frühere ord. Professor an der Universität München Dr. Kasimir Fajans zum ord. Professor der allgemeinen und physikalischen Chemie an der University of Michigan in Ann Arbor, der planmäßige a. o. Professor an der Universität Würzburg Dr. Klaus Clusius vertretungsweise zum Leiter des physikalisch-chemischen Instituts der Universität München.

Ehrung: dem Direktor des Keplerbundes Dr. Wilhelm Teudt wurde der Titel Professor, dem ord. Professor der physikalischen Chemie an der Universität Göttingen Geh. Regierungsrat Dr. Gustav Tammann der Adlerschild des Deutschen Reichs verliehen.

Gestorben: der frühere Präsident der British Astronomical Association Dr. W. A. Parr, der Chemiker Professor Dr. Wilhelm Fresenius in Wiesbaden, der frühere ord. Professor der theoretischen Physik an der Universität Straßburg und späterer Professor der Elektrotechnik an der Technischen Hochschule Hannover Geh. Regierungsrat Dr. Wilhelm Kohlrausch.

Nachtrag zum Vorlesungsverzeichnis für das Sommerhalbjahr 1936.

Technische Hochschule Darmstadt. Finkelnburg: Atomphysik I, 2; Einführung in die Probleme der Astrophysik, 1. –

Universität Rostock. Kunze: Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Optik, 4; Physikalische Übungen, 8; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene, tägl. außer Sonnabend; Wissenschaftliche Arbeiten, tägl.; Physikalisches Seminar (Kolloquium) (mit Jordan), 14 tägig, 1½ st; Physikalisches Kolloquium (mit Jordan), 14 tägig, 1; Forschungsergebnisse der modernen Physik, 1; Transformatoren und Wechselstrommaschinen, 1. – **Jordan:** Elektrodynamik, mit Übungen, 4; Quantentheorie, 2. – **Falkenberg:** Meteorologisches Praktikum für Anfänger, 4, für Fortgeschrittene, tägl.; Nautik, praktische Übungen auf der Ostsee. –

Verantwortlicher Schriftleiter: Professor Dr. Dr. h. c. P. Debye, Leipzig. – Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. – Verlag S. Hirzel, Leipzig C1, Königstr. 2. – Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. – DA. IV. Vj. 1935: 1400. – Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. – Printed in Germany.